

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1935-1936

N° 22

Contribution à l'Etude
de
l'Action de l'Oxyde de Magnésium
sur les Glucides

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

présentée et soutenue le

1936

PAR

Magdeleine JOLY

Pharmacien de la Faculté de Paris

Licenciée ès-sciences

Interne des Asiles de la Seine

*Moniteur aux Travaux Pratiques de Chimie Biologique
de la Faculté de Pharmacie de Paris*

JURY { MM. HÉRISSEY, Président.
DELABY, Professeur.
FLEURY, Agrégé.

PARIS

VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS

23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

1936

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION
DE L'OXYDE DE MAGNÉSIUM SUR LES GLUCIDES



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1935-1936

N° 22

Contribution à l'Etude
de
l'Action de l'Oxyde de Magnésium
sur les Glucides

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

présentée et soutenue le 1936

PAR

Magdeleine JOLY

Pharmacien de la Faculté de Paris

Licenciée ès-sciences

Interne des Asiles de la Seine

*Moniteur aux Travaux Pratiques de Chimie Biologique
de la Faculté de Pharmacie de Paris*

JURY { MM. HÉRISSEY, Président.
DELABY, Professeur.
FLEURY, Agrégé.

PARIS

VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS

23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

1936

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUERIN, *Doyen*, O. *, $\S$ I.
P. LEBEAU, *Assesseur*, O. *, $\S$ I.
P. DESPORT, *Secrétaire*, *, $\S$ I.

PROFESSEURS

MM. GUERIN, O. *, $\S$ I.....	Botanique générale.
PERROT, C. *, $\S$ I.....	Histoire naturelle des médicaments
COUTIERE, O. *, $\S$ I.....	Zoologie.
LEBEAU, O. *, $\S$ I.....	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, *, $\S$ I.....	Chimie analytique.
GORIS, O. *, $\S$ I.....	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. *, $\S$ I.....	Physique.
DAMIENS, *, $\S$ I.....	Chimie minérale.
HERISSEY, O. *, $\S$ I.....	Chimie biologique.
SOMMELET, *, $\S$ I.....	Chimie organique.
LUTZ, *, $\S$ I.....	Cryptogamie et Microbiologie
FABRE, *, $\S$ I.....	Toxicologie.
LAUNOY, O. *, $\S$ I.....	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. *, $\S$ I.

Professeurs honoraires : MM. DELEPINE, O. *, $\S$ I. et GUERBET, *, $\S$ I.
BEHAL, G. O. *, $\S$ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, *, $\S$ I.....	Législation et Déontologie pharmaceutiques
LAUNOY, O. *, $\S$ I.....	Pharmacodynamie.
DELABY, *, $\S$ I.....	Hydrologie et Hygiène
PICON, $\S$ I.....	Minéralogie.
BACH, $\S$ I.....	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, *, $\S$ I.	MM. BACH, $\S$ I.
PICON, $\S$ I.	BEDEL, $\S$ I.
MASCRE, $\S$ I.	REGNIER, $\S$ I.
FLEURY, $\S$ I.	



CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, $\S$ I., *agrégé*, chargé des T. P. de 1^{re} année..... Chimie générale.
FLEURY, $\S$ I. et REGNIER, $\S$ I. : *agrégés*,
chargés des travaux de Chimie analytique.

SOUEGES, $\S$ I..... Micrographie.
LEROUX, $\S$ I..... Physique.
DEVAL, *, $\S$ I..... Microbiologie.

DELABY, *, $\S$ I., PICON, $\S$ I. et MASCRE, $\S$ I. :
agrégés, chargés des travaux généraux de 4^e année.
Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, $\S$ I.

A MES PARENTS

A MES AMIS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR HENRI HERISSEY

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris

Pharmacien des Hôpitaux

Officier de la Légion d'honneur

Hommage de respectueuse gratitude.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DE L'OXYDE DE MAGNÉSIUM SUR LES GLUCIDES

INTRODUCTION

En chimie végétale la séparation des sucres (oses et holosides) d'avec les hétérosides (anciens glucosides) constitue un problème particulièrement délicat.

Parmi les solutions qui ont été préconisées, il en est une qui a gardé un caractère empirique très marqué : c'est celle qui consiste à traiter par la magnésie, dans des conditions déterminées, l'extrait hydroalcoolique de plantes plus ou moins purifié. Quand on reprend par l'alcool l'extrait ayant subi cette sorte de défécation, ce solvant n'enlève plus de sucres en quantité pratiquement gênante.

Cette technique a été utilisée en particulier par M. BRIDEL et J. RABATÉ (4). Dans son travail sur les Salicacées, J. RABATÉ (20) opère de la façon suivante :

« 100 cm³ de liquide aqueux correspondant à 100 g.
« d'organes frais sont placés dans une cuvette à photographie. La hauteur du liquide ne doit pas dépasser 0,5 cm. On délaie avec une spatule flexible
« 10 g. de magnésie anhydre légère. La pâte obtenue
« est portée à l'étuve à 40°. Elle est sèche au bout de
« 24 heures. On pulvérise et épuise par 200 cm³ d'alcool à 90° à l'ébullition pendant 20 minutes. On
« essore sur filtre de Buchner et on lave le précipité

« avec 200 cm³ d'alcool bouillant. Les liqueurs alcooliques sont évaporées à sec dans le vide sous 50°.
« Dans ces conditions 85 p. 100 de l'héréroside restent dans l'extrait, alors qu'il n'y a plus que
« 26 p. 100 du saccharose et 14 p. 100 du sucre réducteur.

« Cette méthode d'extraction est très rapide. Il y a
« élimination importante du saccharose et surtout des
« sucres réducteurs fixés à l'état de combinaison magnésienne insoluble dans l'alcool fort. »

D'après cela il semble donc que l'action de la magnésie sur les sucres soit comparable à celles de la baryte ou de la chaux étudiées par TANRET.

Je me suis proposé de faire une étude systématique de cette technique, de mettre en évidence si possible le mécanisme de son action et d'étendre éventuellement le champ de son application.

J'ai été ainsi amenée à diviser ce travail de la façon suivante :

I^{re} PARTIE : *Action de la magnésie sur le glucose et le mannitol.*

1^o Action sur le glucose :

Etude de l'influence des divers facteurs expérimentaux ;

Techniques permettant l'élimination presque totale du glucose ;

2^o Action sur le mannitol.

II^e PARTIE : *Application des techniques déterminées dans la première partie :*

1^o à toute une série de sucres ;

2^o à des polyols ;

3^o à des hétérosides.

III^e PARTIE : *Recherches sur les produits résultant de l'action de la magnésie :*

1^o sur le glucose ;

2^o sur le mannitol.

IV^e PARTIE : *Application pratique :*

Séparation du glucose et de l'inositol.

Avant d'aborder l'exposé de ce travail, j'ai un agréable devoir à remplir : c'est d'offrir à Monsieur le Professeur HÉRISSEY, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire, l'expression très sincère de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour l'intérêt extrêmement bienveillant qu'il n'a jamais cessé de me manifester, et pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de mon Jury de thèse.

Je suis très heureuse de pouvoir aussi remercier Monsieur le Professeur Agrégé FLEURY qui, avec sa grande expérience et son dévouement inlassable, m'a initiée à la recherche scientifique, m'en a donné le goût, et n'a cessé de me guider et de me prodiguer ses précieux conseils et ses encouragements. Je le prie d'accepter ici l'assurance de mon sincère et profond attachement.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Agrégé DELABY, qui s'est toujours intéressé à moi d'une façon si amicalement bienveillante et qui a bien voulu accepter de faire partie de mon Jury de thèse.

Je dois enfin exprimer ma gratitude à Monsieur POIROT, Assistant du Cours de Chimie biologique, pour l'aide précieuse qu'il m'a si souvent apportée.

Je garderai un souvenir ému de tous mes camarades de laboratoire dont j'ai pu apprécier bien des fois le dévouement, et qui m'ont permis de passer des heures si vivantes au Laboratoire de Chimie biologique.

Je remercie très vivement le Conseil de la Faculté de Pharmacie de Paris d'avoir bien voulu m'accorder une subvention sur le legs Le Mettais pour me permettre de poursuivre ces recherches.

PREMIERE PARTIE

Action de la Magnésie sur le Glucose et sur le Mannitol

CHAPITRE PREMIER

ACTION SUR LE GLUCOSE

ESSAIS PRÉLIMINAIRES

Nous avons d'abord appliqué à des solutions aqueuses de glucose une technique analogue à celle de J. RABATÉ :

Soit 1 g. de glucose dissous dans 10 cm³ d'eau distillée. On délaie dans la solution 2 g. de magnésie calcinée légère du commerce. Après dessiccation pendant 24 heures à l'étuve à 40° le produit obtenu est pulvérisé et épuisé par 30 cm³ d'alcool à 96° au bain-marie bouillant pendant 20 minutes. On essore ensuite sur filtre de Buchner et on lave le précipité avec 20 cm³ d'alcool à 96°. Le filtrat est évaporé au bain-marie pour chasser l'alcool ; on reprend le résidu par l'eau. Dans la liqueur obtenue on dose le glucose par la méthode classique de BERTRAND.

Nos premiers essais ont donné des résultats en complet désaccord avec ceux de J. RABATÉ : la liqueur finale contenait encore en moyenne 70 p. 100 du glucose primitif.

Cette divergence pouvait tenir à une différence

entre les matières premières utilisées, et aux conditions expérimentales :

1° La magnésie commerciale est plus ou moins carbonatée.

2° Quand on opère sur des liquides extractifs de plantes, la magnésie précipite un grand nombre de substances, par exemple des tanins. Ces précipités complexes peuvent contribuer à retenir les sucres.

3° Enfin il faut tenir compte de l'influence des proportions de glucose et de magnésie.

Au cours des essais qui vont suivre, nous avons utilisé successivement deux techniques qui diffèrent légèrement de celle de J. RABATÉ. Pour la commodité de l'exposition, nous allons les décrire dès maintenant.

TECHNIQUE A

a) *Préparation du mélange initial :*

Dans une capsule à fond plat on met 1 g. de glucose. On ajoute un volume v d'eau distillée et on laisse dissoudre. On ajoute alors une masse m de magnésie et on triture avec un petit pilon. Le volume v d'eau doit être suffisant pour donner avec la masse m de magnésie une pâte homogène.

Dans la plupart des essais nous emploierons 6 g. de magnésie et 20 cm³ d'eau.

b) *Dessiccation préalable :*

La capsule contenant le mélange précédent et le pilon est placée sous vide sulfurique pendant 3 à 4 jours : la pâte durcit.

On la détache à l'aide d'une spatule et on pulvérise au mortier.

c) *Épuisement* :

La poudre obtenue est introduite dans une fiole conique de 300 cm³ environ.

On rince la capsule, le mortier et les pilons avec un peu du liquide d'épuisement L (qui est soit l'eau, soit un alcool plus ou moins hydraté ; ceci pour détacher les dernières parcelles du mélange, très adhérentes). Ce liquide de lavage est versé dans une éprouvette graduée et on complète au volume v (en général 30 cm³) avec le liquide d'épuisement L.

On verse le tout dans la fiole conique et on tare.

La fiole étant munie d'un réfrigérant à reflux, on chauffe au bain-marie un temps déterminé (le plus souvent 20 minutes à 1/2 heure).

Après refroidissement, on reporte sur la balance et on ajoute quelques gouttes du liquide L s'il s'en est évaporé.

d) *Filtration* :

On filtre sous vide sur filtre de Buchner ; ou on centrifuge, ce qui évite des pertes d'alcool par évaporation.

e) *Dosage* :

On prélève une partie aliquote du volume v de liquide.

Si ce liquide est alcoolique, on évapore au bain-marie pour chasser l'alcool, et on reprend par l'eau.

On dose le glucose dans le prélèvement par la méthode de BERTRAND.

TECHNIQUE B

Elle diffère essentiellement de la précédente par la suppression de la dessiccation préalable. Par suite le

liquide qui sert à dissoudre le glucose doit être le même que le liquide d'épuisement. D'où les opérations suivantes :

a) *Préparation du mélange initial :*

Dans une fiole conique de 300 cm³ on introduit 1 g. de glucose.

On ajoute un volume v du liquide L.

Si L est de l'eau ou un alcool de titre inférieur à 50°, la dissolution s'effectue à froid. Si L est un alcool fort, il faut chauffer. On tare alors la fiole ; puis, après l'avoir munie d'un réfrigérant à reflux, on la met au bain-marie bouillant jusqu'à dissolution. Après refroidissement, on reporte sur la balance et on rétablit l'équilibre s'il est nécessaire avec quelques gouttes du liquide L.

Après dissolution on ajoute la masse m de magnésie ; on agite et on tare.

En général la masse m est de 6 g. et le volume v est de 30 cm³. Si la masse de magnésie est plus grande on augmente v proportionnellement.

b) *Epuisement :*

La fiole, munie d'un réfrigérant à reflux, est chauffée au bain-marie bouillant pendant un temps déterminé (en général 1/2 heure).

Après refroidissement on reporte sur la balance et on ajoute la quantité du liquide L qui s'est évaporée.

c) *Filtration :*

On essore à la trompe sur filtre Buchner ou on centrifuge (pour éviter l'évaporation quand on opère avec un liquide alcoolique).

Si le liquide L est de l'eau ou un alcool faible, la pâte épaisse beaucoup pendant le chauffage au bain-marie. Dans ce cas, on n'obtient qu'un volume in-

fime de filtrat. Il est alors préférable d'ajouter après l'épuisement (b) un nouveau volume v' de liquide L. On agite énergiquement en triturant au besoin avec un agitateur ; on laisse en contact durant 24 heures ; enfin on filtre ou on centrifuge.

d) *Dosage* :

Sur le filtrat on prélève une partie aliquote du volume v ou $(v+v')$ de liquide L employé ; on y dose le glucose comme en A.

Nota : Dans les deux techniques on prélève une partie aliquote du volume de liquide L employé.

Ce procédé est beaucoup plus rapide que celui qui consisterait à laver après filtration le magma de magnésie, à joindre le liquide de lavage au filtrat et à doser le glucose dans la liqueur totale.

Nous avons vérifié que les deux procédés donnent des résultats concordants : le premier est donc préférable.

Nous allons maintenant étudier l'influence des différents facteurs expérimentaux. Les chiffres que nous donnerons seront les moyennes de plusieurs dosages de chaque liqueur.

1° INFLUENCE DU GAZ CARBONIQUE

Ayant constaté que notre magnésie soumise à la calcination subissait une perte de poids importante (22,5 p. 100), nous avons préparé de la magnésie décarbonatée par chauffage au four à moufle pendant 5 heures. On la met ensuite dans un dessiccateur contenant des pastilles de soude et on l'utilise le plus rapidement possible.

Les expériences ont été faites en suivant la technique A, à cela près que dans les premiers essais la dessiccation préalable était effectuée à l'étuve à 40°.

Des tâtonnements ayant montré que la quantité de 2 g. de magnésie employée primitivement était probablement insuffisante pour 1 g. de glucose, nous avons porté la dose à 6 g.

Le liquide d'épuisement était constitué par 30 cm³ d'alcool à 96°.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus en employant soit la magnésie calcinée légère du commerce, soit la magnésie recalcinée au four à moufle, soit l'hydrocarbonate de magnésium.

Glucose retrouvé pour 100 de glucose introduit		
Emploi de :		
Hydrocarbonate de magnésium	Magnésie du commerce	Magnésie recalcinée
72	39	11
78		22

Les deux résultats obtenus avec la magnésie recalcinée sont assez éloignés l'un de l'autre. Nous avons pensé que cela pouvait tenir à l'action, pendant la dessiccation à l'étuve, du gaz carbonique dont la proportion dans l'air d'un laboratoire est très variable. Nous avons repris les opérations en remplaçant la dessiccation à l'étuve par une dessiccation sous vide sulfurique.

Glucose retrouvé pour 100 de glucose introduit	
Emploi de la magnésie recalcinée	
Dessiccation : étuve à 40°	Dessiccation : vide sulfurique
11	5
22	5
	6

Dans la dernière série d'expériences les résultats sont constants et l'élimination du glucose est beaucoup plus marquée.

Nous pouvons donc conclure que la magnésie est beaucoup plus active que l'hydrocarbonate de magnésium et que, pour éliminer le mieux possible le glucose de nos filtrats, il faut non seulement employer de la magnésie tout à fait débarrassée de carbonate par calcination, mais encore soustraire nos mélanges à toute action ultérieure du gaz carbonique.

2° INFLUENCE DU TANIN

Dans le but de contrôler la deuxième hypothèse faite pour expliquer l'écart entre nos premiers résultats et ceux de J. RABATÉ, nous avons examiné l'action du tanin.

Dans 20 cm³ d'eau distillée on dissout 1 g. de glucose et 3 g. de tanin officinal. On ajoute 6 g. de magnésie recalcinée et on effectue la dessiccation préalable de la masse.

A l'époque où ces expériences furent faites, nous utilisions encore la dessiccation à l'étuve à 40° (qui donne des résultats moins constants que le vide sulfurique). A ce détail près, nous avons suivi la technique A.

Les résultats, rapprochés de ceux obtenus sans tanin mais par la même méthode, sont les suivants :

Glucose retrouvé pour 100 de glucose introduit	
sans tanin	avec tanin
11	5
22	6

On voit que le tanin a une influence très nette.

Dans les liquides extractifs de plantes, d'autres substances sont susceptibles d'agir d'une façon analogue. Il pourrait aussi se produire des phénomènes d'adsorption des sucres par certains précipités formés au cours de la défécation.

Le problème de la défécation magnésienne en chimie végétale est donc très complexe : d'autant plus qu'il varie avec chaque plante.

Nous nous bornerons, dans ce qui suit, à examiner ce qui se passe avec des solutions pures de sucres, de polyols, d'hétérosides simples ou avec des solutions renfermant au plus deux de ces corps.

3° INFLUENCE DE LA PROPORTION DE MAGNÉSIE

Nous avons effectué deux séries d'expériences à des époques assez éloignées l'une de l'autre.

Dans la première série nous avons employé la magnésie légère du commerce et nous avons suivi la technique A, mais en opérant la dessiccation préalable à l'étuve à 40°.

Le liquide d'épuisement était de l'alcool à 96° utilisé à la dose de 30 cm³ pour des quantités de magnésie au plus égales à 6 g. ; de 50 cm³ pour 12 g. ; de 75 cm³ pour 20 g. (afin que le mélange ne soit pas trop épais).

Le tableau suivant indique les masses de magnésie employées pour 1 g. de glucose initial et la proportion de glucose retrouvé dans la liqueur finale :

Masse en g. de magnésie	2	4	6	12	20
Glucose retrouvé (pour 100 d'introduit)	72	50	40	18	9

Plus tard, nous avons repris ces essais avec la magnésie recalcinée, en utilisant la technique B (sans dessiccation préalable), le liquide de dissolution et d'épuisement étant constitué par 30 cm³ d'eau.

Masse en g. de magnésie (pour 1 g. de glucose)	1	3	4	5	6
Glucose retrouvé (pour 100 d'introduit)	23	10	6	3	2

Ces deux groupes d'expériences montrent nettement l'influence de la proportion de magnésie.

On voit qu'une proportion de 6 g. de magnésie récemment recalcinée pour 1 g. de glucose suffit pour éliminer pratiquement le glucose, à condition d'employer une technique convenable.

4° INFLUENCE DU DEGRE DE L'ALCOOL

Nous avons d'abord suivi la technique A en utilisant la magnésie récemment recalcinée et en faisant la dessiccation préalable sous vide sulfurique. Le volume du liquide d'épuisement a été de 30 cm³.

Titre de l'alcool employé	96°	70°	50°	Eau
Glucose retrouvé (pour 100 introduit)	5 5	3	1 0 0	!

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons suivi la technique B (sans dessiccation préalable). Le

volume du liquide de dissolution et d'épuisement étant toujours de 30 cm³, nous avons trouvé :

Titre de l'alcool :	96°	90°	80°	70°	50°	0
Glucose retrouvé pour 100 introduit :	74 76	77	42 46	10 13	3 2 5	2 2 2

Nous avons voulu compléter ces résultats en opérant avec de l'alcool absolu. Mais le glucose y est très peu soluble. On pèse donc seulement 0,50 g. de glucose et on dissout à chaud, en prenant les précautions indiquées plus haut, dans 30 cm³ d'alcool absolu. Il faut laisser au bain-marie de 3/4 d'heure à 1 heure. On ajoute alors 3 g. de magnésie récemment recalcinée et on continue comme précédemment en suivant la technique B. Deux opérations ont donné :

Glucose retrouvé: 74 et 80 p. 100 du glucose introduit.

Notons qu'ici nous ne nous trouvons plus exactement dans les mêmes conditions que pour les expériences précédentes, la très faible solubilité du glucose nous ayant conduit à doubler la proportion du solvant.

Toutes ces expériences montrent qu'on a intérêt à employer un alcool de titre égal ou inférieur à 50° pour éliminer le plus possible de glucose.

5° INFLUENCE DE LA PROPORTION DE LIQUIDE D'ÉPUISEMENT

Nous avons toujours pris 1 g. de glucose et 6 g. de magnésie recalcinée.

Nous avons suivi la technique B (sans dessiccation préalable) et le liquide employé a été soit l'eau pure, soit l'alcool à 50°.

Liquide	Eau pure		Alcool 50°	
Volume du liquide	30 cm ³	100 cm ³	30 cm ³	100 cm ³
Glucose retrouvé	2	52	3	12
pour 100 introduit	2	44	2	16

Conclusion : Il faut opérer en liqueur suffisamment concentrée pour obtenir une élimination aussi complète que possible du glucose.

Cette condition est d'autant plus importante que le titre du liquide en alcool est plus faible.

Les proportions de 30 cm³ de liquide pour 1 g. de glucose paraissent convenir dans tous les cas.

6° INFLUENCE DE LA DESSICCATION PREALABLE

Au cours de cette recherche, nous avons toujours opéré avec 1 g. de glucose et 6 g. de magnésie recalcinée.

Le volume du liquide d'épuisement a toujours été 30 cm³ ; mais sa nature a varié.

Dans une même série d'expériences, nous avons opéré successivement avec dessiccation préalable (technique A) ou sans dessiccation préalable (technique B).

Le tableau suivant indique si l'opération d'épuisement a été faite au bain-marie bouillant (B.-M.) ou à froid, ainsi que sa durée. Les deux dernières colonnes

donnent le pourcentage du glucose initial retrouvé dans le filtrat selon que l'on emploie les techniques A ou B.

Liquide d'épuisement (30 cm ³)	Glucose retrouvé pour 100	
	A dessiccation préalable	B sans dessiccation
1) Alcool 96° BM 20 minutes.	5 5	74 76
2) Alcool 50° BM 20 minutes	1 0 0	4 2 5
3) Eau pure BM 1/2 heure.	1	2
4) Eau pure à froid 24 heures	63	90 90

Conclusions :

En comparant les deux groupes d'expériences A et B de la quatrième série, on voit que la dessiccation préalable fait disparaître environ 30 p. 100 du glucose.

Dans la première série l'écart entre les résultats des méthodes A et B est dans le même sens et beaucoup plus grand. Il est donc probable que la dessiccation ait en outre pour action de placer les corps dans un état qui favorise leurs réactions pendant le chauffage au bain-marie. Il est du reste à remarquer que l'aspect des mélanges pendant le chauffage est assez

différent suivant qu'il y a eu ou non dessiccation préalable. Dans le premier cas on a une poudre granuleuse qui tombe au fond de la fiole et est surmontée d'un liquide presque clair. Dans le second cas on a une pâte homogène.

Dans les expériences (2) et (3) la dessiccation paraît n'avoir aucune influence. En réalité son action est masquée par le fait que les opérations ultérieures sont, à elles seules, capables de faire disparaître la presque totalité du glucose.

En résumé : la dessiccation préalable joue un rôle important puisqu'elle fait disparaître environ 30 p. 100 du glucose, et que d'autre part elle favorise l'action ultérieure de la magnésie pendant le chauffage au bain-marie. Mais elle ne présente d'intérêt que lorsqu'on utilise pour l'épuisement des liquides alcooliques de titre élevé. Par contre elle devient inutile lorsqu'on fait l'épuisement au bain-marie et avec un liquide de titre alcoolique au plus égal à 50°.

7° INFLUENCE DU CHAUFFAGE AU BAIN-MARIE

Ce chauffage joue un rôle important. En effet considérons les expériences (3) et (4) du tableau précédent, faites avec l'eau pure.

Lorsqu'on suit la technique B (sans dessiccation préalable) et qu'on emploie 30 cm³ d'eau, on retrouve 90 p. 100 du glucose en opérant à froid, tandis qu'on n'en retrouve que 2 p. 100 en chauffant au bain-marie.

De même, lorsqu'on suit la technique A (dessiccation préalable sous vide) et qu'on fait l'épuisement par 30 cm³ d'eau, soit à froid, soit à chaud, on voit que la magnésie élimine, pendant le chauffage au

bain-marie, la presque totalité du glucose qui subsistait après la dessiccation.

Nous avons cherché s'il en était encore de même en milieu alcoolique. A cet effet, partant de mélanges desséchés sous vide à froid (procédé A), nous les avons traités par 30 cm³ d'alcool à 50°, sans chauffer, mais en triturant et en maintenant le contact pendant un temps variable.

Voici les résultats rapprochés de ceux obtenus précédemment en suivant le même procédé, avec le même liquide d'épuisement, mais en chauffant au bain-marie.

Dessiccation préalable sous vide à froid Epuisement par 30 cm ³ d'alcool à 50°.		
Température	Durée	Pourcentage de glucose retrouvé
Ebullition	20 minutes	1
		0
		0
A froid	30 minutes	68
	6 heures	70

Nous voyons qu'avec un liquide alcoolique le chauffage joue un rôle considérable, comme avec l'eau pure.

En résumé, avec les liquides de titre alcoolique au plus égal à 50°, il disparaît pendant le chauffage 60 à 90 p. 100 du glucose, qu'il y ait eu ou non dessiccation préalable. Il n'en est plus de même lorsqu'on opère avec des alcools de titre élevé : dans ce cas la

dessiccation préalable a une influence primordiale, et, sans dessiccation, le chauffage au bain-marie n'élimine environ que 25 p. 100 du glucose (avant-dernier tableau).

Le chauffage au bain-marie n'est donc pas suffisant dans tous les cas, mais il est toujours indispensable pour éliminer le plus possible de glucose.

Dans les expériences précédentes, le séjour au bain-marie a duré de 20 minutes à 1/2 heure. Il est certain que ce laps de temps suffit puisqu'on arrive ainsi à éliminer à peu près tout le glucose. Nous avons cherché si on pouvait le réduire. En suivant la technique B, mais avec durée variable du chauffage, nous avons trouvé :

Durée de chauffage	1/2 heure	1/4 heure	8 minutes	2 minutes
Pourcentage de glucose retrouvé	2	7	19	30

L'action de la magnésie est donc très brutale à chaud, puisqu'au bout de 2 minutes on ne retrouve déjà plus que 30 p. 100 du glucose initial. Mais nous voyons que pour faire disparaître le plus possible de glucose il faut chauffer aux environs de 1/2 heure.

8° INFLUENCE DE L'HYDRATATION DE LA MAGNÉSIE

Nous avons vu que l'emploi d'un alcool suffisamment hydraté favorise l'élimination du glucose. On peut donc supposer que dans un premier temps du

chauffage au bain-marie, la magnésie calcinée s'hydrate et que cet hydrate soit ensuite l'agent actif de l'élimination du glucose.

Pour contrôler cette hypothèse nous avons, dans une première série d'expériences, préparé de la magnésie hydratée en suivant autant que possible les prescriptions du Codex.

Soient 9 g. de magnésie récemment calcinée et 200 g. d'eau.

On porte le mélange à l'ébullition pendant 1/2 heure. Ensuite on centrifuge et le culot est délayé dans une solution de 1 g. de glucose dans 10 cm³ d'eau.

Notons qu'il est impossible de prélever sans pertes le culot de magnésie : c'est pourquoi nous avons pris plus de 6 g. de magnésie.

On continue ensuite l'opération en suivant la technique A avec dessiccation sous vide sulfurique puis épuisement par 30 cm³ d'alcool à 96° au bain-marie pendant 20 minutes.

Nous avons fait simultanément des expériences comparatives avec la magnésie anhydre.

	Magnésie hydratée	Magnésie anhydre
Pourcentage de glucose retrouvé	58 57	4 4

Dans une seconde série d'expériences, nous avons hydraté la magnésie en introduisant 6 g. de ce corps dans une fiole conique de 300 cm³ avec 20 cm³ d'eau distillée. On adapte un réfrigérant ascendant et on chauffe au bain-marie bouillant pendant une heure ou deux. On ajoute ensuite une solution de 1 g. de

glucose dans 10 cm³ d'eau et on continue l'opération en suivant la technique B.

Nous avons fait des expériences comparatives sans hydratation préalable de la magnésie.

	Magnésie hydratée	Magnésie anhydre
Pourcentage	89	2
de glucose retrouvé	92	2

Remarquons qu'ici nous n'avons pas préparé l'hydrate de magnésie suivant la méthode du Codex. Mais comme nous avons prolongé la durée du chauffage (avec réfrigérant ascendant pour éviter l'évaporation de l'eau), nous pensons que la magnésie a bien été réellement transformée en hydrate. Du moins, ici, nous avons fait intervenir exactement 6 g. de magnésie ; nous sommes donc dans des conditions tout à fait comparables à celles des expériences avec la magnésie anhydre.

Dans ces deux séries d'expériences il apparaît très nettement que l'hydratation préalable de la magnésie entrave beaucoup son action sur le glucose.

Il est à remarquer que ce phénomène est bien plus accentué avec la technique B qu'avec la technique A.

Conclusions ; techniques adoptées

L'examen des tableaux précédents montre qu'il est très difficile d'obtenir des résultats parfaitement constants. Et il en est ainsi, même en réglant de la façon la plus précise les expériences.

Cette irrégularité des résultats tient en grande partie à ce qu'on opère avec des corps non dissous.

Elle provient aussi du fait, déjà signalé, que tous les facteurs expérimentaux ont une influence très marquée sur les réactions : la moindre variation de l'un d'eux entraîne une modification appréciable des résultats.

Exemple : nous avons vu que le chauffage de nos mélanges jouait un rôle important. Soit un mélange de 30 cm³ d'une solution aqueuse renfermant 1 g. de glucose et de 6 g. de magnésie récemment recalcinée. Dès qu'on le met au bain-marie il épaisse et forme une pâte adhérente au flacon. Nous avons constaté qu'en réglant le chauffage toujours de la même façon, et en le maintenant chaque fois pendant 1/2 heure exactement, nos résultats variaient avec la taille de la fiole employée, c'est-à-dire avec l'épaisseur de la pâte formée.

De plus, il est souvent difficile de définir d'une façon précise l'influence de l'un des facteurs expérimentaux, car ils ne sont généralement pas indépendants les uns des autres. Par exemple nous avons vu que la transformation préalable de la magnésie en hydrate ne produit pas des effets identiques suivant qu'on emploie la technique A ou la technique B.

L'étude qui vient d'être faite ne nous permet donc pas d'indiquer avec une grande précision le pourcentage du glucose restant. Mais elle nous conduit à des conclusions très nettes relativement aux meilleures conditions d'élimination :

1° *La magnésie récemment recalcinée* est beaucoup plus active pour éliminer le glucose que l'hydrocarbonate de magnésium ou même que la magnésie commerciale. La magnésie hydratée est pratiquement inactive.

2° Pour 1 g. de glucose dissous dans 30 cm³ de sol-

vant il faut environ 6 g. de magnésie recalcinée. Pour des doses moindres le pourcentage de glucose retrouvé augmente régulièrement.

3° Le liquide d'épuisement doit être de préférence de l'eau ou un alcool de titre ne dépassant pas 50°.

Cependant on peut employer un alcool fort, mais à condition de faire alors la dessiccation préalable des mélanges magnésie-solution de glucose.

4° La dessiccation préalable n'est utile que dans ce cas. Elle doit être faite à l'abri du gaz carbonique de l'air (sous vide sulfurique).

5° La proportion du liquide d'épuisement a une grosse importance, surtout quand il s'agit de l'eau. La dose de 30 cm³ pour 1 g. de glucose et 6 g. de magnésie paraît parfaitement convenir.

6° Le chauffage au bain-marie pendant l'épuisement est indispensable. On doit le maintenir pendant environ 1/2 heure, quoiqu'on ne retrouve déjà plus que 30 p. 100 du glucose au bout des 2 premières minutes.

Nous aboutissons ainsi à plusieurs techniques d'élimination du glucose.

1° OPÉRATION EN MILIEU AQUEUX, AVEC ÉPUISEMENT ALCOOLIQUE

On suit la technique A. Nous allons en reprendre l'exposé pour préciser certains détails.

a) Préparation du mélange initial :

Dans une capsule à fond plat on introduit 20 cm³ de liqueur aqueuse contenant environ 1 g. de glucose. On ajoute 6 g. de magnésie récemment calcinée. On triture avec un petit pilon.

b) *Dessiccation préalable :*

La capsule contenant le mélange et le pilon est placée sous vide sulfurique pendant 3 ou 4 jours. La pâte durcit en prenant une teinte un peu crème. On la détache à l'aide d'une spatule et on pulvérise au mortier.

c) *Epuisement :*

La poudre obtenue est introduite dans une fiole conique de 300 cm³ environ. On rince alors la capsule, le mortier et les pilons avec un peu d'alcool à 50°, ceci en vue de détacher les dernières parcelles du mélange qui sont très adhérentes. Ce liquide de lavage est versé dans une éprouvette graduée et on complète à 30 cm³ avec de l'alcool à 50°.

On verse le tout dans la fiole conique et on tare. La fiole étant munie d'un réfrigérant à reflux on chauffe au bain-marie pendant 30 minutes.

La poudre est assez dense et tombe au fond de la fiole sans faire une pâte avec l'alcool ajouté. Le mélange bout très mal avec de violents soubresauts. La poudre brunit notablement pendant le chauffage.

Après refroidissement on reporte sur la balance et on ajoute quelques gouttes d'alcool à 50° s'il s'en est évaporé.

d) *Centrifugation.*

e) *Dosage :*

On prélève une partie aliquote des 30 cm³ de liquide employé.

On évapore au bain-marie pour chasser l'alcool, et on reprend par l'eau. Si on essaye de doser le glucose dans la liqueur ainsi obtenue, par la méthode de BERTRAND, on ne retrouve pratiquement rien.

Nous appellerons cette technique A₁.

2° OPÉRATION EN MILIEU ALCOOLIQUE :

Ici on suit la technique B.

a) *Préparation du mélange initial :*

Dans une fiole conique de 300 cm³, on introduit 30 cm³ d'alcool à 50° renfermant 1 g. de glucose environ. On ajoute 6 g. de magnésie récemment calcinée, on agite et on tare.

b) *Epuisement :*

La fiole étant munie d'un réfrigérant ascendant, on la chauffe au bain-marie bouillant pendant 30 minutes.

Dans ce cas, la magnésie forme avec la liqueur alcoolique une pâte où se font le plus souvent des grumeaux. Ici encore le mélange bout irrégulièrement avec des soubresauts. Il brunit notablement pendant le chauffage.

Après refroidissement on reporte sur la balance et on ajoute quelques gouttes d'alcool à 50° s'il s'en est évaporé.

c) *Centrifugation :*

On peut centrifuger directement, mais on n'obtient qu'un très petit volume de liquide parce que dans ce cas la magnésie fait pâte avec la liqueur et en retient une grande partie.

Pour plus de commodité, on ajoute 20 cm³ d'alcool à 50° et on agite énergiquement. On laisse en contact 24 heures, puis on centrifuge.

d) *Dosage :*

On prélève une partie aliquote des 50 cm³ de liquide employé et on effectue le dosage du glucose comme dans le procédé A₁.

On retrouve ici 2 à 5 p. 100 du glucose introduit.

Nous appellerons cette technique B₁.

3° OPÉRATION EN MILIEU EXCLUSIVEMENT AQUEUX

On suit exactement la technique précédente, mais en remplaçant l'alcool à 50° par de l'eau.

Dans ce cas la magnésie forme avec la liqueur une pâte compacte qui brunit notablement pendant le chauffage.

Quand l'opération du chauffage est terminée, et qu'on a reporté la fiole sur la balance pour rétablir l'équilibre primitif avec quelques gouttes d'eau, on ajoute 50 cm³ d'eau. Il faut alors triturer avec un agitateur pour déliter la pâte, puis on bouche la fiole et on agite très vigoureusement. On laisse en contact pendant 24 heures, et onessore sur filtre de Buchner.

On prélève une partie aliquote des 80 cm³ de liquide employé et on y dose le glucose par la méthode de Bertrand.

Ici on retrouve environ 2 p. 100 du glucose introduit.

Nous appellerons cette technique B₂.

CHAPITRE II

ACTION SUR LE MANNITOL

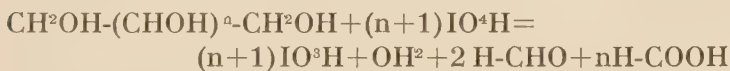
Nous avons cherché à étendre au mannitol les observations que nous avons faites précédemment sur le glucose.

DOSAGE DU MANNITOL

Nous avons utilisé l'action de l'acide periodique.

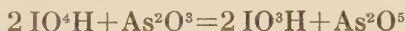
Principe de la méthode.

On sait [Malaprade (17), Lange (16)] que l'acide périodique IO^4H en excès oxyde les polyalcools selon l'équation générale :



On met un excès d'acide periodique, puis on dose cet excès.

Pour cela, on ajoute une quantité connue de solution décimormale d'anhydride arsénieux et un peu d'iodure de potassium. Celui-ci joue le rôle catalyseur et, en milieu bicarbonaté, on a :



Enfin on titre l'excès d'anhydride arsénieux par une solution décimormale d'iode, en milieu bicarbonaté :



Solutions nécessaires.

Solution décimoléculaire de periodate trisodique $\text{IO}^6\text{Na}^3\text{H}^2$.

Le periodate trisodique se prépare en oxydant l'iodure de sodium par l'hypobromite de sodium en milieu alcalin (Lange et Paris) (19). On pèse 29,4 g. de ce periodate. On verse dessus environ 300 cm³ de solution normale d'acide sulfurique. Après dissolution on complète à 1 litre avec de l'eau distillée.

La liqueur obtenue se comporte, dans les expériences qui vont suivre, comme une solution décimoléculaire d'acide periodique.

Solution arsénieuse décinormale, bicarbonatée.

On pèse 4,95 g. d'anhydride arsénieux. On ajoute un peu d'eau et 10 cm³ de lessive de soude (D=1,33). On chauffe pour dissoudre. On neutralise ensuite par de l'acide sulfurique en présence de phtaléine. Enfin on ajoute 20 g. de bicarbonate de soude dissous dans 500 cm³ d'eau et on complète à 1 litre avec de l'eau.

Solution décinormale d'iode.

Solution d'iodure de potassium à 20 g. p. 100 cm³.

Mode opératoire.

On mesure :

5 cm³ de la liqueur décimoléculaire d'acide periodique.

(ce qui équivaut à 10 cm³ de solution oxydante décinormale). On ajoute :

1 à 5 cm³ de solution de sucre.

(de façon que l'acide périodique soit en excès) et le volume d'eau nécessaire pour faire 10 cm³.

Au bout d'un temps t, à la température du laboratoire, on ajoute :

du bicarbonate de soude

jusqu'à cessation d'effervescence et même en léger excès ; puis :

20 cm³ de solution arsénieuse décinormale et

1 cm³ de la solution d'iodure de potassium à 20 pour 100.

Au bout de 10 minutes on verse à l'aide d'une burette graduée la solution décimormale d'iode jusqu'à coloration jaune persistante.

Soit V' le volume versé de cette solution.

On fait d'autre part un témoin dans lequel la solution à doser est remplacée par la même quantité d'eau.

Soit V'' le volume de la solution d'iode versé pour le témoin.

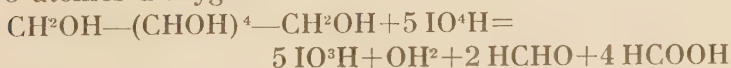
Calcul des résultats.

La différence $V = V' - V''$ représente, en cm³, le volume de la solution décimormale d'acide periodique consommé dans la réaction, ce qui correspond à un volume $V/2$ de solution décimoléculaire d'acide periodique.

Si une molécule du corps à doser consomme x atomes d'oxygène, le volume $V/2$ de solution décimoléculaire d'acide periodique correspond à un volume $V/2 \times$ de solution décimoléculaire du corps à doser. Par suite le poids de corps oxydé est, en désignant par P son poids moléculaire :

$$p = \frac{V}{2x} \times \frac{P}{10} \times \frac{1}{1000}$$

Le mannitol ($P = 182$) consomme par molécule 5 atomes d'oxygène :



Donc :

$$p = V \times \frac{1,82}{1000}$$

Nota : Tous les chiffres que nous indiquerons sont les moyennes des résultats obtenus dans plusieurs

dosages d'une même liqueur, l'acide periodique consommé ne variant pas d'une fois à l'autre de plus de 0,02 cm³.

Dans nos expériences relatives à l'action de la magnésie sur le mannitol nous avons, comme dans le cas du glucose, examiné successivement l'influence des différents facteurs expérimentaux.

1° INFLUENCE DU GAZ CARBONIQUE

Nous avons fait deux groupes d'expériences parallèles, les unes avec la magnésie récemment recalcinée, les autres avec l'hydrocarbonate de magnésium, et en suivant la technique B₂ :

1 g. de mannitol ; 30 cm³ d'eau ; 6 g. de magnésie recalcinée ou d'hydrocarbonate. Bain-marie bouillant 1/2 heure ; addition d'un volume connu d'eau ; agitation ; contact de 12 à 24 heures ; enfin filtration. Le mannitol a été dosé dans le filtrat par l'acide periodique.

	Magnésie récemment recalcinée	Hydrocarbonate de magnésium
Pourcentage	69	99,8
de mannitol	68	99,2
retrouvé	73	

L'influence du gaz carbonique est très nette : alors que la magnésie recalcinée élimine une proportion appréciable de mannitol, l'hydrocarbonate est pratiquement sans action.

2° INFLUENCE DES PROPORTIONS DE MAGNÉSIE ET DE MANNITOL

Nous avons suivi la technique B en employant chaque fois 6 g. de magnésie recalcinée et 30 cm³ d'eau. Pour des raisons d'ordre technique nous avons préféré maintenir constante la quantité de magnésie et faire varier le poids de mannitol mis en œuvre.

Magnésie	6	9	6	6
Mannitol initial	2	1	0,50	0,10
Pourcentage de mannitol retrouvé	75 76	73 68 69	76 76	83 81

Les proportions de magnésie et de mannitol semblent donc avoir peu d'importance : leur changement dans les limites ci-dessus n'entraîne pour nos résultats que des variations qui sont de l'ordre des erreurs d'expériences.

3° INFLUENCE DU TITRE ALCOLIQUE

Ici la technique B n'est pas applicable lorsqu'on emploie des alcools de titre élevé. En effet le mannitol est assez soluble dans les alcools forts à chaud, mais il cristallise très facilement par refroidissement. Il faut donc après l'opération filtrer la liqueur sur un entonnoir à filtration chaude. Or, dans la tech-

nique B la magnésie donne une pâte impossible à filtrer sans addition de nouvelles quantités de solvant et il serait difficile d'ajouter une quantité déterminée d'alcool bouillant.

Nous avons donc suivi la technique A qui comporte une dessiccation préalable. On obtient après l'opération une poudre granuleuse surmontée d'une liqueur claire facile à filtrer.

Si le liquide d'épuisement est de l'eau, on filtre sous vide sur un Buchner. Si c'est de l'alcool à 50° on centrifuge. Si c'est un alcool de titre supérieur à 50° on filtre dans un entonnoir à filtration chaude. On recueille le filtrat dans un flacon préalablement taré et d'étroite ouverture, pour limiter l'évaporation, et on pèse la quantité recueillie. Mais pendant cette filtration à chaud il y a forcément évaporation d'alcool. Il est bon de recouvrir l'entonnoir avec un cristalliseur contenant de l'eau froide, qui joue le rôle de réfrigérant. Néanmoins il est difficile d'opérer de façon rigoureusement quantitative.

Dans la portion filtrée, le mannitol cristallise en partie par refroidissement. On ajoute alors de l'eau en quantité suffisante pour le redissoudre ; puis on verse la liqueur dans une capsule plate, on rince le flacon qui contenait la solution, et on évapore pour chasser l'alcool. On reprend par l'eau et dans la liqueur obtenue on dose le mannitol par l'acide périodique.

Soit p le poids de mannitol trouvé dans la portion filtrée, dont le poids total était P . La différence $P-p$ est le poids d'alcool de cette portion ; on calcule le volume correspondant v .

Le poids de mannitol cherché (qui correspond à $30 \times p$
30 cm³) est $\frac{30 \times p}{v}$.

Titre de l'alcool	Pourcentage de mannitol retrouvé
80°	55
	58
50°	40
	41
0° eau pure	75
	72

Nous retrouvons donc une plus grande proportion de mannitol quand l'épuisement est fait par l'eau que quand il est fait avec un liquide alcoolique.

Pour le glucose au contraire les résultats étaient les mêmes, qu'on opérât avec l'eau ou avec l'alcool à 50°.

Mais, comme pour le glucose, si on élève le titre de l'alcool au-dessus de 50° la proportion de sucre retrouvé augmente.

Enfin, dans les mêmes conditions expérimentales, on retrouve toujours beaucoup plus de mannitol que de glucose.

4° INFLUENCE DE LA PROPORTION DE LIQUIDE D'ÉPUISEMENT

Nous avons fait toutes nos expériences suivant la technique B. Le liquide d'épuisement a été soit de l'eau, soit de l'alcool à 50°.

Liquide	Eau pure		Alcool à 50°	
Volume en cm ³	30	100	30	100
Pourcentage de mannitol retrouvé	69	95	49	61
	68	95	51	55
	73			

Conclusion : si on augmente la proportion de liquide d'épuisement, la proportion de mannitol éliminé diminue. Ce fait est beaucoup plus accentué avec l'eau qu'avec l'alcool à 50°.

5° INFLUENCE DE LA DESSICCATION PREALABLE

Nous avons toujours employé 1 g. de mannitol et 6 g. de magnésie recalcinée. Le liquide d'épuisement a été 30 cm³ d'eau pure ou d'alcool à 50°. Le mélange a été maintenu au bain-marie bouillant pendant 1/2 heure.

Dans une même série d'expériences, nous avons opéré successivement avec dessiccation préalable (technique A) ou sans dessiccation préalable (technique B).

Liquide d'épuisement (30 cm ³)	Pourcentage de mannitol retrouvé	
	A Dessiccation préalable	B Sans dessiccation préalable
Alcool à 50°	40	49
	41	51
Eau pure.	73	69
	75	68
		73

On voit que la dessiccation préalable joue ici un rôle beaucoup moins important que dans le cas du glucose. Avec l'alcool à 50° elle diminue légèrement la proportion de mannitol retrouvé ; avec l'eau pure elle n'a pas d'effet sensible.

6° INFLUENCE DU TEMPS DE CHAUFFAGE AU BAIN-MARIE

Nous avons suivi le mode opératoire B (1 g. de mannitol, 30 cm³ d'eau, 6 g. de magnésie recalcinée). La durée du séjour au bain-marie a seule varié.

Durée de chauffage	1 heure	1/2 heure	1/4 heure	5 minutes
Pourcentage	73	69	77	76
de mannitol	73	68		80
retrouvé		73		

Ce tableau montre que l'action de la magnésie sur le mannitol est très rapide : la prolongation du chauffage n'augmente pas sensiblement l'élimination du mannitol.

7° INFLUENCE DE L'HYDRATATION PREALABLE DE LA MAGNESIE

Nous avons hydraté la magnésie en suivant la seconde technique indiquée dans l'étude du glucose : on chauffe au bain-marie bouillant pendant une ou

deux heures 6 g. de magnésie recalcinée avec 20 cm³ d'eau dans un flacon muni d'un réfrigérant ascendant. On introduit ensuite 1 g. de mannitol dissous dans 10 cm³ d'eau et on continue l'opération en suivant la technique B.

La magnésie recalcinée n'a pas toujours le même aspect physique, et parfois on a beaucoup de peine à en délayer 6 g. dans 20 cm³ d'eau. On ajoute alors 10 nouveaux cm³ d'eau et, après avoir maintenu le tout au bain-marie bouillant pendant une heure ou deux dans un flacon muni d'un réfrigérant ascendant, on enlève le réfrigérant et on laisse évaporer les 10 cm³ d'eau supplémentaires. On se rend compte par pesée du moment où ils sont évaporés.

	Magnésie hydratée	Magnésie anhydre
Pourcentage de mannitol retrouvé	100 100	69 68 73

On voit que l'hydratation préalable de la magnésie qui entrave beaucoup son action dans le cas du glucose la réduit à néant dans le cas du mannitol.

Conclusions

D'une façon générale, le mannitol résiste beaucoup plus que le glucose à l'action de la magnésie.

Les influences des conditions expérimentales sont les suivantes :

1° L'hydrocarbonate de magnésium et la magnésie hydratée sont inactifs. Seule la magnésie recalcinée élimine un peu de mannitol.

2° La proportion de mannitol retrouvé est peu influencée par les variations de la proportion de magnésie employée.

3° Elle dépend du liquide d'épuisement : elle est plus forte avec de l'eau ou un alcool fort qu'avec l'alcool à 50°.

4° Elle croît si on augmente la proportion du liquide d'épuisement, surtout quand il s'agit de l'eau.

5° Elle ne varie pas sensiblement qu'on fasse subir ou non une dessiccation préalable aux mélanges magnésie-solution de mannitol.

6° Elle est très peu influencée par une variation du temps de chauffage au bain-marie.

En résumé, la *calcination de la magnésie*, le *titre alcoolique du liquide d'épuisement* et son *volume* jouent seuls un rôle important.

Les autres conditions expérimentales n'ont pas ici les mêmes influences que dans le cas du glucose.

L'action de la magnésie sur le mannitol semble donc différer à la fois quantitativement et qualitativement de celle sur le glucose.

Les trois techniques proposées pour l'élimination du glucose donnent avec le mannitol les résultats suivants :

Technique	Sucre retrouvé pour 100 de sucre initial	
	Cas du mannitol	Cas du glucose
A ₁	40	0
	41	
B ₁	49	2 à 5
	51	
B ₂	69	2
	68	
	73	

DEUXIEME PARTIE

Action de la Magnésie sur d'autres Glucides

Dans cette seconde partie, nous avons étudié l'action de la magnésie sur d'autres sucres, polyols et hétérosides, en nous bornant ici à appliquer les techniques établies dans la première partie :

Technique A₁ : 1 g. du corps étudié ; 10 cm³ d'eau ; 6 g. de magnésie récemment recalcinée ; dessiccation préalable à froid sous vide ; traitement par 30 cm³ d'alcool à 50° au bain-marie bouillant pendant 1/2 heure. Après refroidissement, centrifugation.

Technique B₁ : 1 g. du corps étudié ; 30 cm³ d'alcool à 50° ; 6 g. de magnésie récemment recalcinée ; bain-marie bouillant 1/2 heure. Après refroidissement, addition de 20 cm³ d'alcool à 50° ; agitation ; contact durant 24 heures ; centrifugation.

Technique B₂ : 1 g. du corps étudié ; 30 cm³ d'eau ; 6 g. de magnésie récemment recalcinée ; bain-marie bouillant 1/2 heure. Après refroidissement, addition de 50 cm³ d'eau ; agitation ; contact durant 24 heures ; filtration.

Les chiffres que nous allons donner sont les moyennes des résultats obtenus dans plusieurs dosages de chaque liqueur.

1° APPLICATION A UN SUCRE CETONIQUE : LE LEVULOSE

Le lévulose a été dosé dans les liqueurs obtenues par la méthode classique de BERTRAND.

Technique	A ₁	B ₁	B ₂
Pourcentage de	17	4	2
lévulose	19	8	3
retrouvé	18	8	

Nous voyons que le lévulose est éliminé presque aussi complètement que le glucose. Il est à remarquer cependant que la technique A₁ qui fait disparaître le plus de glucose est celle qui laisse le plus de lévulose.

2° APPLICATION A DES BIOSES

1° Application au saccharose

Le saccharose a été dosé dans les liqueurs obtenues par la méthode de BERTRAND après intervention.

Pour intervertir le saccharose, on ajoute 0,50 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,17 à 100 cm³ de la solution aqueuse de saccharose, et on porte à l'ébullition pendant 3 minutes. On refroidit ensuite la liqueur, puis on la verse dans une fiole jaugée de 150 cm³. On y ajoute les eaux de rinçage et on complète à 150 cm³ avec de l'eau distillée.

La quantité trouvée de sucre interverti doit être multipliée par 0,95 pour avoir la quantité de saccharose.

Technique	A ₁	B ₁	B ₂
	65	64	82
Pourcentage de	72	61	82
saccharose	73		85
retrouvé	72		
	70		

Nous voyons que le saccharose est assez peu touché : on en retrouve suivant les cas 60 à 85 p. 100. Ici c'est la technique qui laisse le plus de glucose (jusqu'à 5 p. 100) qui élimine le plus de saccharose.

2° Application au lactose

Le lactose a été dosé par la méthode de BERTRAND.

Technique	A ₁	B ₁	B ₂
	30	17	10
Pourcentage de	24	22	11
Lactose		11	
retrouvé			

Le lactose est donc beaucoup plus touché que le saccharose : on n'en retrouve que 10 à 30 p. 100. A remarquer que la technique A₁ qui élimine le plus de glucose est celle qui laisse le plus de lactose.

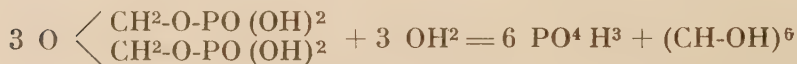
3° APPLICATION A DES POLYOLS

1° L'inositol (inactif) ⁽¹⁾

Nous avons préparé l'inositol nécessaire à nos expériences à partir de la phytine en suivant la méthode de LANGE.

Principe de la préparation [LANGE (16)].

« Sous l'action de l'acide sulfurique, dans des conditions de concentration, de température et de milieu définies, l'hydrolyse quantitative de la phytine en acide phosphorique et inositol est complète après 8 heures d'ébullition.



« Le polyalcool s'étant formé au sein d'un liquide fortement concentré en acide sulfurique, il est procédé à la neutralisation de ce dernier au moyen de la chaux.

« Une filtration suivie de lavages à l'eau a pour effet d'éliminer la presque totalité du sulfate de calcium, de la chaux et des phosphates de calcium et de magnésium.

« Un traitement de la solution aqueuse au gaz carbonique amène la précipitation de la totalité de la chaux à l'état de carbonate que l'on conserve en tant qu'agent de division en vue de l'épuisement à venir. Finalement, après évaporation, on obtient

(1) Les résultats relatifs à l'inositol ont été publiés en collaboration avec M. P. Fleury (9).

« un résidu formé surtout de sulfate et carbonate de
« calcium, d'inositol, avec de petites quantités de sul-
« fate et de phosphates de magnésium et de calcium.

« Un épuisement convenable de la masse dans un
« appareil de Kumagava par l'alcool à 80° bouillant
« fournit immédiatement après refroidissement des
« cristaux d'inositol pur. »

J. LANGE avait mis en œuvre 59,4 g. de phytine purifiée Ciba, 838 g. d'acide sulfurique à 93 p. 100 (soit environ 455 cm³) et il avait complété avec de l'eau à un volume d'environ 1.385 cm³.

Nous avons utilisé de la phytosphosphine Byla. Une série d'essais préliminaires nous a montré que pour les quantités d'acide et d'eau indiquées par J. LANGE on pouvait augmenter notablement la proportion de phytine sans diminuer sensiblement le rendement. Nous avons donc doublé la dose de phytine.

Ceci est intéressant au point de vue pratique puisqu'on peut ainsi obtenir deux fois plus de produit sans augmenter le volume des solutions à manipuler ni la durée des opérations.

Nous avons obtenu 10,20 g. d'un produit bien cristallisé, dont le point de fusion était identique à celui d'un témoin (224°-225°).

Dosage de l'inositol.

1° TECHNIQUE DE FLEURY ET MARQUE (11) [LANGE (16)]

(Oxydation par une solution mercurielle alcaline ; dosage à l'iode du mercure réduit).

Réactifs nécessaires :

Solution mercurielle :

Bichlorure de mercure	10,80 g.
Iodure de potassium	28,80 g.
Eau distillée qs. pour	100 cm ³

Solution de soude à 30 p. 100.

Soude en plaques	300 g.
Eau distillée qs. pour	1.000 cm ³

Suspension de sulfate de baryum précipité à 10 p. 100.

Solution décinormale d'iode.

Solution décinormale d'hyposulfite de sodium.

Mode opératoire :

Dans une fiole conique de 90 à 100 cm³ on introduit :

Solution à doser au 1/20°	10	cm ³
Solution mercurielle	7,5	cm ³
Solution de soude pure à 30 pour 100...	10	cm ³
Suspension de sulfate de baryum précipité . . .	10	cm ³
Eau qs. pour	35	cm ³

On immerge la fiole dans un bain-marie bouillant, de manière que le niveau de l'eau dépasse largement le niveau du liquide à l'intérieur de la fiole. Au bout de 45 minutes, on plonge dans un courant d'eau froide sans agiter. Trois à cinq minutes après, on ajoute :

20 cm³ d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume.

On refroidit à nouveau et on ajoute :

20 cm³ de solution décinormale d'iode.

Après un contact de 5 à 10 minutes, en agitant fréquemment, la dissolution du mercure est totale. On titre alors l'excès d'iode par l'hyposulfite.

Calcul des résultats :

Une consommation de 0,731 cm³ de solution décinormale d'iode correspond à l'oxydation de 1 mg. d'inositol. Soit v cm³ le volume de solution décinor-

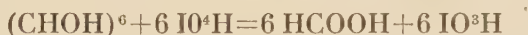
male d'iode employé. Le poids en grammes d'inositol oxydé sera :

$$p = \frac{0,001 \times v}{0,731}$$

2° TECHNIQUE A L'ACIDE PERIODIQUE

Cette méthode a déjà été indiquée à propos du mannitol. Pour l'adapter à l'inositol on opère ainsi :

L'inositol fixe par molécule 6 atomes d'oxygène provenant de 6 molécules d'acide periodique ; mais à condition de faire intervenir un excès suffisant de cet acide. En outre, il faut opérer en liqueur suffisamment étendue et suffisamment acide.



On met en contact :

n cm³ de solution renfermant 3 à 7 mg. d'inositol.

5 cm³ d'acide periodique M/10.

2 cm³ de solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume.

On complète avec de l'eau à 50 cm³.

On laisse l'oxydation se faire pendant 16 à 20 heures, puis on achève le dosage comme il est dit à propos du mannitol.

Calcul des résultats :

La différence v entre les volumes de solution N/10 d'iode employés dans le dosage et dans le témoin correspond, comme il est dit précédemment, à un volume v/2 de solution M/10 d'acide periodique consommé. Puisqu'une molécule d'inositol (poids molé-

culaire 180) consomme 6 molécules d'acide periodique, le poids d'inositol dosé est

$$p = \frac{18 \times v}{2 \times 6 \times 1000}$$

Les deux méthodes de dosage fournissent des résultats comparables.

Ne disposant que d'une quantité assez limitée d'inositol, nous avons opéré le plus souvent sur 0,20 g. de ce corps au lieu de 1 g. Nous avons réduit dans les mêmes proportions tous les autres poids ou volumes indiqués dans nos techniques A₁, B₁, B₂ et même les dimensions des fioles. La sensibilité des dosages nous a permis de réduire ainsi les doses sans inconvénient pour la précision.

Technique	A ₁	B ₁	B ₂
	96	74	100
Pourcentage d'Inositol retrouvé	93	61 74	100
		70	

Conclusion : L'inositol, peu attaqué par la magnésie quand on emploie la technique B₁, ne l'est pratiquement pas quand on emploie les deux autres techniques.

2° Le sorbitol

Dans les liqueurs obtenues, nous avons dosé le sorbitol par l'acide periodique en suivant la technique indiquée pour le mannitol.

L'action de l'acide periodique sur le sorbitol n'avait pas été étudiée par J. LANGE. Nous avons vérifié qu'il se produisait une réaction régulière comme avec les autres polyols.

Le sorbitol utilisé est un corps cristallisant avec une certaine proportion d'eau. Nous avons eu beaucoup de difficultés à déterminer cette eau de cristallisation car le produit fond au-dessous de 100°, vers 85°-86°. Nous n'y avons pas encore complètement réussi et nous continuons en ce moment des expériences à ce sujet.

Mais il n'est pas nécessaire de connaître le poids P d'une molécule d'un corps avec son eau de cristallisation pour pouvoir le doser par l'acide periodique: il suffit qu'il se produise une réaction régulière et qu'on connaisse la quantité d'acide periodique consommée par un poids donné p du corps.

Pour le sorbitol (dont la molécule sans l'eau de cristallisation correspond à 182), on trouve que 182 g. du corps cristallisé consomment 4,7 molécules d'acide periodique (ce qui, en admettant la présence de 1/2 molécule d'eau de cristallisation dans le sorbitol, ferait sensiblement 1 molécule de ce corps pour 5 molécules d'acide periodique).

Dès lors, si V représente le volume de solution N/10 d'acide periodique consommé dans la réaction, le poids de sorbitol dosé sera :

$$\frac{V \times 18,2}{2 \times 4,7 \times 1000}$$

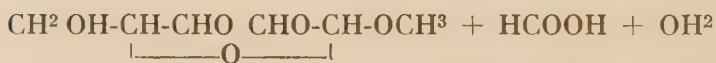
Voici les résultats obtenus :

Technique	A ₁	B ₁	B ₂
Pourcentage de Sorbitol retrouvé	14 7	33 20 23	29 24

Nous voyons que le sorbitol est bien plus fortement attaqué que les autres polyols.

4° APPLICATION A DES HETEROSIDES

Nous nous sommes servi de méthyl-d-glucoside- α et de méthyl-d-glucoside- β que nous avons dosés au moyen de l'acide periodique. Nous avons suivi exactement le mode opératoire indiqué pour le mannitol. La réaction demande, pour être complète, 7 heures à la température du laboratoire. On sait [H. HÉRISSEY, P. FLEURY et M. JOLY (15)] que ces hétérosides consomment par molécule 2 atomes d'oxygène provenant de 2 molécules d'acide periodique. Il se passe vraisemblablement la réaction suivante :



En effet, nous avons déterminé (par les méthodes que nous indiquerons dans la troisième partie de ce travail) qu'il y avait bien formation de 2 groupements aldéhydiques et d'un groupement carboxyle pour une consommation de 2 atomes d'oxygène. Nous avons de plus caractérisé la présence d'acide formique par les réactions de DENIGÈS (6). Enfin la formule de la dialdéhyde produite a été confirmée par les travaux de Ernest L. JACKSON et C. S. HUDSON sur l'oxydation de l' α -méthyl-d-mannopyranoside (14).

Cette réaction, très régulière, permet de doser très facilement les hétérosides étudiés.

Soit $v \text{ cm}^3$ la différence entre les volumes de so-

lution N/10 d'iode versés dans le dosage et dans le témoin. Le poids moléculaire du méthyl-d-glucoside- α est 194. Il faut remplacer ce nombre par 205 pour le méthyl-d-glucoside- β qui cristallise avec 1/2 molécule d'eau [ALBERDA van EKENSTEIN (1)].

Le poids en grammes de l'hétéroside dosé sera :

pour le : méthyl-d-glucoside α

$$\frac{19,4 \times v}{2 \times 2 \times 1000}$$

pour le : méthyl-d-glucoside β

$$\frac{20,3 \times v}{2 \times 2 \times 1000}$$

Méthyl-d-glucoside α :

Avec les trois techniques A₁, B₁, B₂, on retrouve la totalité du produit mis en œuvre.

Méthyl-d-glucoside β :

Technique	A ₁	B ₁	B ₂
Pourcentage de	89	93	93
produit retrouvé :	82	90	95

Nous voyons que si les méthyl-d-glucosides ne sont pas sensiblement touchés par nos techniques, l'isomère β paraît cependant plus fragile que l'isomère α .

Conclusions

Nous voyons que *les sucres réducteurs sont en grande partie éliminés par nos techniques*: il ne reste que 0 à 5 pour 100 de glucose et 2 à 20 pour 100 de lévulose dans les liquides obtenus.

Les bihexoses sont diversement attaqués. Le saccharose subsiste dans une proportion de 60 à 80 pour 100 tandis qu'on ne retrouve que 10 à 30 pour 100 de lactose (ce qui tient peut-être à ce que le lactose possède une fonction aldéhydique le rendant plus fragile).

L'attaque des polyols est variable elle aussi: il reste 40 à 75 pour 100 de mannitol, 70 à 100 pour 100 d'inositol et seulement 10 à 30 pour 100 de sorbitol.

Enfin les hétérosides subsistent presque en totalité: on retrouve 100 pour 100 du méthyl-d-glucoside- α et 85 à 95 pour 100 du méthyl-d-glucoside- β . Il est permis de penser qu'il doit en être de même pour beaucoup d'autres hétérosides. Ceci explique qu'une défécation magnésienne des liquides extractifs de plantes puisse rendre de grands services puisqu'elle permet d'enlever une grande partie des sucres, tout en laissant subsister les hétérosides dont l'extraction se trouve alors grandement facilitée.

TROISIEME PARTIE

Recherches sur les produits résultant de l'action de la magnésie calcinée sur le glucose et le mannitol

CHAPITRE PREMIER

CAS DU GLUCOSE

Nos recherches précédentes ayant établi que le glucose disparaissait presque totalement par action de l'oxyde de magnésium anhydre sur des solutions aqueuses ou alcooliques de ce glucide, il nous a semblé intéressant de rechercher quels étaient les produits résultant de cette transformation.

Nous n'ignorions pas combien est complexe l'action des alcalis sur les oses ; aussi nous n'avons jamais espéré éclaircir complètement la question. Notre but est resté plus modeste : nous avons cherché à limiter le champ des hypothèses sur la nature des produits formés et sur le mécanisme des réactions.

Nous avons fait dans ce but une étude systématique du milieu après action de la magnésie. Certaines observations nous avaient montré que les produits de transformation du glucose restent en grande partie fixés sur la magnésie. Nos travaux ont donc surtout porté sur des liqueurs obtenues à partir des magmas magnésiens, dans des conditions appro-

prises pour qu'elles renferment à la fois les produits solubles dans l'eau et ceux fixes sur la magnésie.

Avant d'entrer dans le détail des expériences, nous croyons utile, pour la clarté de notre exposé, de donner un résumé de la marche de nos recherches qui permettra de suivre l'enchaînement de nos idées.

Il importait d'abord de savoir si nos résidus magnésiens contenaient encore du glucose qui aurait pu s'y trouver sous forme de glucosate basique de magnésie insoluble. C'est pourquoi nous avons étudié l'action sur nos solutions de la liqueur cupro-alcaline, de la liqueur mercurielle alcaline faible [BAUDOUIN et LEWIS (2)], de la phénylhydrazine. Nous avons fait en outre des déterminations polarimétriques.

Cette étude ayant montré qu'il y avait transformation profonde d'au moins 75 pour 100 du glucose primitif, il convenait d'examiner s'il y avait eu apparition de groupements acides. C'est ce que de nouvelles recherches ont vérifié.

Quoique la précision de nos mesures fût limitée, nous avons cru pouvoir admettre qu'il se produisait environ 3 fois plus de groupements acides que ne le ferait prévoir l'hypothèse d'une simple transformation du groupement aldéhydique du glucose en groupement carboxylique. Ce résultat impose l'idée d'un démembrement de la molécule.

Dans le désir d'asseoir les recherches suivantes, nous avons jugé utile de nous assurer que nous retrouvions bien dans notre magna magnésien la totalité du carbone introduit sous forme de glucose.

Nous avons pensé pouvoir appliquer légitimement la méthode de dosage du carbone de HENRI (13) par oxydation chromique et mesure de l'oxygène

consommé, méthode qui donne de bons résultats dans le cas du glucose. Le déficit observé dans ces conditions, de l'ordre de 20 pour 100, nous conduisait à nous demander si une partie du carbone ne s'éliminait pas à l'état de gaz carbonique, au cours de la dissolution du magma magnésien dans un acide. L'expérience nous ayant montré que cette hypothèse était inexacte, nous avons cru pouvoir conclure que la transformation du glucose produisait des composés dont une partie du carbone échappait à l'oxydation chromique.

Admettant donc comme quasi certain que tout le carbone du glucose primitif se retrouve, nous avons abordé l'étude de l'action de réactifs d'oxydation qui, moins aveugles que l'acide chromique, ont d'autre part un champ d'action moins étendu que celui de la liqueur cupro-alkaline.

Nous avons ainsi utilisé la liqueur mercurielle à réaction fortement alcaline [P. FLEURY et J. MARQUE (11)] et l'acide periodique.

L'action du réactif mercuriel en milieu fortement alcalin dans des conditions où, comme l'ont montré P. FLEURY et J. MARQUE, les polyols eux-mêmes sont attaqués, est beaucoup plus marquée qu'en milieu faiblement alcalin. On peut donc admettre la présence en quantité notable de composés polyhydroxylés.

Enfin l'emploi de l'acide periodique nous a permis de préciser les résultats ci-dessus, grâce à la détermination des groupements aldéhydiques et carboxyliques formés dans l'action de ce réactif sur nos solutions.

A la suite de cette série de déterminations d'ordre général, et après avoir vainement tenté de déterminer le nombre de groupements hydroxyles, nous avons recherché quelques corps particuliers :

1° l'acide oxalique, que nous n'avons jamais trouvé ;

2° l'acide lactique, que nous avons pu caractériser et doser.

Cette partie de notre travail comprendra donc les paragraphes suivants :

1° Préparation des solutions étudiées.

2° Essais de caractérisation et de dosage du glucose :

Action de la liqueur de Fehling.

Action de la liqueur mercurielle faiblement alcaline [BAUDOUIN (2)].

Recherches polarimétriques.

Action de la phénylhydrazine.

3° Détermination des groupements acides.

4° Dosage du carbone total.

5° Action de la liqueur mercurielle fortement alcaline [P. FLEURY et J. MARQUE (11)].

6° Action de l'acide periodique.

7° Recherches particulières : acide lactique, acide oxalique.

1° PREPARATION DES SOLUTIONS

Nous avons fait agir la magnésie sur le glucose en suivant la technique B₂ : 1 g. de glucose ; 30 cm³ d'eau ; 6 g. de magnésie recalcinée ; bain-marie bouillant 1/2 heure. On obtient ainsi un magma compact, de coloration jaune-brun.

Au cours des recherches précédentes, nous avons toujours ajouté à ce magma un certain volume d'eau, puis, après avoir laissé en contact 12 à 24 heures, nous avons filtré.

Ici le volume d'eau rajouté sera en général de 20 cm³ ; et nous donnerons à la liqueur obtenue dans ces conditions le nom de :

LIQUEUR 1 (OU FILTRAT AQUEUX)

Les autres liqueurs ont été obtenues en dissolvant directement le magma magnésien lui-même dans un acide (sulfurique ou azotique) ; ou en saturant la magnésie par le gaz carbonique ; ou encore en essayant de la déplacer de ses combinaisons par un alcali fort comme la potasse.

LIQUEUR 2 (OU SOLUTION SULFURIQUE)

Nous ajoutons au magma de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour le dissoudre entièrement. Nous avons toujours employé une solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume ; il en faut 42 cm³ environ. La dissolution de la magnésie se fait très lentement, on écrase les grumeaux avec un agitateur et on agite énergiquement. On complète à 100 cm³ avec de l'eau. On obtient une liqueur jaune d'or, à réaction nettement acide, dont l'odeur rappelle celle de l'acide lévulinique.

LIQUEUR 3

C'est la liqueur précédente débarrassée de la magnésie par action de la soude. On prélève un volume V' de liqueur 2 ; on lui ajoute un volume V'' de solution de soude suffisant pour précipiter toute la magnésie. Il est bon qu'il y en ait un excès. On agite très vigoureusement puis on centrifuge. On prélève une partie aliquote du volume $V = V' + V''$; on acidule légèrement par l'acide sulfurique et on complète à un volume déterminé avec de l'eau.

On obtient une liqueur jaune très pâle : le précipité magnésien retient presque tous les produits colorés.

LIQUEUR 4 (OU SOLUTION AZOTIQUE)

On opère comme pour la liqueur 2, en remplaçant l'acide sulfurique par 23 cm³ d'acide azotique à 40° B. On complète à 100 cm³ avec de l'eau.

LIQUEUR 5 (OU SOLUTION CARBONIQUE)

Le magma, additionné d'un peu d'eau pour le déliter, est versé dans un mortier et trituré un bon moment pour obtenir une pâte homogène qu'on transvase dans une fiole conique, avec les eaux de rinçage.

On fait alors barboter dans le mélange un courant de gaz carbonique pendant plusieurs jours de façon à saturer toute la magnésie. Quand la carbonatation est achevée on porte au bain-marie le mélange pour décomposer les bicarbonates qui ont pu se former et les précipiter à l'état de carbonates.

Au bout de quelques heures l'opération est terminée. Pour le vérifier, on prélève dans un tube un peu de liqueur claire surnageante qu'on porte à l'ébullition : il ne doit se former qu'un louche léger.

On filtre alors sur un Buchner et on lave le précipité. La liqueur obtenue est ensuite portée à l'ébullition à feu nu pendant quelques minutes pour décomposer les dernières traces de bicarbonates. On filtre à nouveau, on lave le léger précipité formé, on laisse refroidir et on complète à 100 cm³ avec de l'eau.

Au cours de cette manipulation, on a soin d'observer les précautions nécessaires pour rendre l'opération aussi quantitative que possible.

LIQUEUR 6 (OU SOLUTION POTASSIQUE)

Le magma est traité par une solution de potasse : on agite le tout à la machine à agiter pendant un

peu plus d'une heure. On filtre ensuite, on lave le précipité à l'eau et on complète à un volume déterminé.

Note : nous avons préparé cette solution alors que nous avions déjà effectué un certain nombre de dosages et en particulier des dosages d'acides organiques. La quantité de potasse ajoutée a été calculée de manière à saturer tous les acides organiques trouvés.

2° RECHERCHE DU GLUCOSE

a) Action de la liqueur cupro-alkaline

LIQUEUR I (ou filtrat aqueux).

On opère en suivant la méthode classique de BERTRAND. On obtient ainsi les résultats indiqués dans la première partie, c'est-à-dire 0,01 à 0,04 g. de produits exprimés en glucose pour 1 g. de glucose initial.

LIQUEUR 2 (ou solution sulfurique).

Cette liqueur contient une très forte proportion de sulfate de magnésium qui est très gênant, car la liqueur de FEHLING précipite la magnésie. Ce précipité gélatineux colmate rapidement le filtre. La filtration de l'oxydule de cuivre devient interminable et il risque de s'oxyder. Il est donc indispensable d'éliminer d'abord la magnésie. On ajoute la quantité calculée de soude nécessaire, puis on filtre sur un filtre en verre poreux G₃ de grand diamètre. La filtration est très longue. On lave ensuite le précipité obtenu jusqu'à ce que l'eau de lavage passe in-

colore et on complète à un volume déterminé le filtrat recueilli. Dans cette solution on dose les sucres par la méthode de BERTRAND.

(Nota : au moment où nous avons fait ces recherches, nous n'avions pas encore eu l'idée d'opérer comme pour la liqueur 3).

Nous avons ainsi retrouvé dans une première expérience 0,15 g. et dans une deuxième expérience 0,14 g. de produits exprimés en glucose pour 1 g. de glucose initial.

Ces chiffres sont environ 4 fois plus forts que ceux obtenus avec la liqueur 1 ; cependant, on est encore très loin de retrouver tout le glucose mis en œuvre. Mais il est très probable que nous ne sommes pas arrivé à entraîner dans notre solution la totalité de nos produits, car il est très difficile de laver à fond le précipité magnésien.

LIQUEUR 5 (ou solution carbonique).

Elle présente le grand avantage de ne pas contenir sensiblement de sel de magnésium. Les dosages par la méthode de BERTRAND y sont rapides et faciles.

Nous avons ainsi retrouvé 0,23 g. de produits exprimés en glucose pour 1 g. de glucose initial.

Mais ici encore il est probable que la liqueur ne renfermait pas tous les produits recherchés.

b) Action de la liqueur mercurielle faiblement alcaline (Baudouin)

Nous avons d'abord employé une technique, préconisée par P. FLEURY et J. MARQUE (11), qui est une extension de la méthode de BAUDOUIN et LEWIN (2) pour le dosage du sucre sanguin et qui est couramment employée pour le dosage du glucose urinaire.

Principe :

On fait agir la solution sucrée sur une solution alcaline d'iodomercurate. Le mercure métallique provenant de la réduction est dosé par dissolution dans un excès d'une liqueur titrée d'iode et détermination de cet excès au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium.

Réactifs :

Solution iodomercurielle :

Iodure mercurique	3,60 g.
Iodure de sodium desséché.....	12 g.
Eau distillée qs. pour	100 cm ³

Solution de soude normale.

Suspension de sulfate de baryum précipité à 20 pour 100.

Solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume.

Solution décimale d'iode.

Solution décimale d'hyposulfite de sodium.

Solution d'amidon.

Technique :

Dans une fiole conique on introduit :

5 cm³ de liqueur 2 (solution sulfurique).

On y ajoute une quantité de solution normale de soude suffisante pour neutraliser et ensuite :

2 cm³ de suspension de sulfate de baryum ;
10 cm³ de solution iodomercurielle ;
10 cm³ de solution de soude normale ;
enfin de l'eau qs. pour 160 cm³.

On immerge la fiole dans un bain-marie bouillant, dont l'eau dépasse nettement le niveau du liquide dans la fiole, pendant 6 à 8 minutes. On refroidit

dans un courant d'eau froide pendant 5 à 7 minutes. On ajoute :

10 cm³ de la solution d'acide sulfurique

et on refroidit à nouveau. Le liquide est alors additionné de :

10 cm³ de solution décimale d'iode

On agite de temps en temps. Quand le mercure a complètement disparu on dose l'excès d'iode à l'aide d'une solution décimale d'hyposulfite de sodium : on en déduit le nombre n de cm³ d'iode consommés.

Calcul des résultats :

1 cm³ de solution décimale d'iode correspond à 4,03 milligrammes de glucose.

Pour 5 cm³ de liqueur 2, il y a eu 1,2 cm³ de solution N/10 d'iode consommé, ce qui correspond à $1,2 \times 4,03 = 4,836$ mg. de glucose. D'où, par suite, 0,097 g. de produits exprimés en glucose pour 100 cm³ de solution, c'est-à-dire pour 1 g. de glucose initial.

c) Dosages polarimétriques

LIQUEUR 1 (ou filtrat aqueux).

Pouvoir rotatoire nul.

LIQUEUR 2 (ou solution sulfurique).

Il est difficile de faire un essai direct, car la liqueur est jaune et ne se laisse pas facilement traverser par la lumière. Cependant, autant qu'on peut s'en rendre compte, nous n'avons remarqué aucune déviation polarimétrique.

Nous avons ensuite essayé de décolorer notre liqueur au noir animal.

Nous avons ainsi obtenu une solution incolore qui ne présentait aucun pouvoir rotatoire.

Nous avons vérifié que le noir animal n'absorbait aucun produit en faisant des dosages par l'acide periodique comme ceux que nous exposerons ultérieurement.

d) Action de la phénylhydrazine

Soient 10 cm³ de liqueur 2 (solution sulfurique). On ajoute 3 cm³ de soude normale pour se trouver en milieu alcalin, puis 2 cm³ d'acide acétique pur : le milieu redevient acide. On ajoute alors 1 cm³ de solution d'acétate de sodium à 10 pour 100 et 3 cm³ d'une solution à parties égales de phénylhydrazine, d'acide acétique, et d'eau. On porte le mélange ainsi obtenu pendant 3/4 d'heure au bain-marie bouillant.

On fait d'autre part le mélange suivant : 1 g. de glucose, 6 g. de magnésie recalcinée, 30 cm³ d'eau, 45 cm³ d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume. Après dissolution on complète à 100 cm³ avec de l'eau. Cette solution servira de témoin ; on la traitera comme la liqueur 2.

Enfin on prépare un deuxième témoin en ajoutant à la liqueur 2 une faible quantité de glucose, à peu près équivalente à celle dosée par la méthode de BERTRAND : par exemple, à 10 cm³ de liqueur on ajoute 0,03 g. de glucose. On emploie ensuite les mêmes quantités de soude, d'acide acétique, d'acétate de sodium et de phénylhydrazine que précédemment.

Les trois mélanges ayant été chauffés de la même façon pendant 3/4 d'heure, il ne s'est formé de pré-

cipité d'osazone (branches de genêts caractéristiques au microscope) que dans les deux témoins.

Il n'y avait donc pas de glucose en quantité appréciable dans la LIQUEUR 2.

CONCLUSIONS

Le glucose n'a donc pas été simplement fixé par la magnésie à l'état de glucosate plus ou moins basique, mais presque complètement détruit. Les dosages par la liqueur cupro-alkaline montrent qu'il subsiste au plus 25 pour 100 du glucose primitif et la méthode de BAUDOUIN ne permet d'en retrouver que 10 pour 100. Enfin il est probable que les corps dosés dans ces conditions ne sont eux-mêmes pas du glucose, mais certains des produits d'altération, puisque l'emploi du polarimètre et l'action de la phénylhydrazine n'ont pas décelé trace de glucose.

3° DETERMINATION DES GROUPEMENTS ACIDES FORMES

Principe :

A un magma magnésien provenant de la technique B₂ (1 g. de glucose et 6 g. de magnésie) on ajoute un volume déterminé de solution d'acide sulfurique représentant N cm³ de solution normale.

On dose l'excès d'acide mis en œuvre : soit n cm³ de solution normale.

On calcule d'autre part le volume N' de solution normale acide qui serait nécessaire pour saturer 6 g. de magnésie. Si N' est plus grand que N — n c'est qu'il existe des acides organiques qui saturent

une partie de la magnésie. La différence $N'-(N-n)$ représente en cm^3 de solution normale la quantité de ces acides.

Technique :

Nous avons d'abord titré notre solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume. On en prélève 5 cm^3 qu'on complète à 500 cm^3 avec de l'eau. On prend 10 cm^3 de la dilution obtenue et on titre par une solution de soude $N/10$.

Il a fallu $6,92 \text{ cm}^3$ de soude : par suite, 42 cm^3 de notre solution sulfurique représentent $6,92 \times 42 = 290,64 \text{ cm}^3$ de solution normale.

On opère ensuite comme pour préparer une solution du type 2 : on prend 1 g. de glucose, 30 cm^3 d'eau, 6 g. de magnésie recalcinée. On met au bain-marie bouillant $1/2$ heure. Après refroidissement on ajoute 42 cm^3 de la solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume, mais cette fois exactement mesurés à la pipette. On complète à 100 cm^3 avec de l'eau distillée, on prélève 10 cm^3 de la liqueur obtenue et on dose l'acidité à l'aide d'une solution $N/10$ de soude.

Cette opération simple *a priori* est très délicate en pratique par suite de la difficulté de saisir le virage de la phtaléine. Cette difficulté tient à plusieurs causes : présence d'un colorant jaune qui vire à peu près en même temps que la phtaléine ; présence d'acides faibles donnant au milieu un pouvoir tampon considérable ; pouvoir oxydo-réducteur provoquant la décoloration de la phtaléine, surtout de celle du thymol que nous avons tenté de substituer à celle du phénol. Aussi, malgré les divers artifices auxquels nous avons eu recours, la détermination du virage est restée assez incertaine.

Notons enfin que l'emploi d'acide sulfurique à

20 pour 100 en volume (dont 1 goutte = $0,35 \text{ cm}^3$ sol. N), nécessité par le gros excès de magnésie, ajoute une nouvelle cause d'incertitude.

Résultats :

Pour nos 10 cm^3 de prélèvement, nous avons versé un volume de solution de soude N/10 égal à $7,49 \text{ cm}^3$ dans une première expérience, $7,39 \text{ cm}^3$ dans une deuxième.

Il y a donc eu $290,64 - 7,49 = 283,15 \text{ cm}^3$
et $290,64 - 7,39 = 283,25 \text{ cm}^3$

de solution normale d'acide consommés.

Or 6 g. de magnésie sont neutralisés par $297,77 \text{ cm}^3$ de solution normale d'acide. Il y avait donc :
 $297,77 - 283,15 = 14,62$ et $297,77 - 283,25 = 14,52 \text{ cm}^3$
de solution normale d'acide correspondant à des acides organiques.

Pour préciser nos résultats, nous avons essayé d'appliquer la méthode de HEHNER-SEEMANN dont l'emploi est classique pour titrer les acides organiques du suc gastrique. Son principe est le suivant :

On neutralise exactement la solution à doser, puis on l'évapore et on calcine au four à moufle jusqu'à cendres blanches. Les acides organiques sont brûlés et transformés en carbonates. On dose alors l'alcalinité en ajoutant un volume déterminé et en excès d'une solution N/10 d'acide sulfurique ; après ébullition pour chasser le gaz carbonique on détermine l'excès d'acide à l'aide d'une solution N/10 de soude.

Nous n'avons obtenu que des résultats tout à fait incohérents. Nous avons alors constaté que dans les conditions où nous opérons, le sulfate de magnésium (dont il y a une forte proportion dans nos liqueurs) se décomposait partiellement en libérant

une quantité appréciable d'alcali. Nous avons donc dû renoncer à employer cette méthode.

CONCLUSIONS

Au cours de l'action de la magnésie sur le glucose *il y a formation d'acides organiques*. Il s'en forme une quantité correspondant à environ 14,5 cm³ de solution normale acide pour 1 g. de glucose, ce qui représente 2,6 groupements COOH pour une molécule de glucose initial.

Nous avons ensuite voulu savoir si, parmi ces acides organiques, certains étaient volatils.

Dosage des acides organiques volatils

On prélève 50 cm³ de liqueur 2 et on distille. Le liquide mousse en bouillant ; à la fin de l'opération le mélange se prend en masse sans brunir : on arrête alors le chauffage. On obtient ainsi un distillat limpide et incolore dont on dose l'acidité par une solution décinormale de soude.

Nous avons ainsi trouvé 7,75 cm³ de solution décinormale d'acide pour 1 g. de glucose initial.

Nous avons ensuite évaporé les distillats neutralisés. Nous avons trouvé un résidu de 0,09 g. (pour 1 g. de glucose initial). Ce résidu a été dissous dans l'eau et dans la solution obtenue nous avons essayé de caractériser :

1° *L'acide acétique* : le perchlorure de fer a donné une teinte vaguement rosée, peu caractéristique.

2° *L'acide formique* : avec le nitrate d'argent on obtient à chaud un précipité immédiat d'argent réduit, qui se produit même à froid en quelques heures. Mais les réactions d'identité au bleu de méthyl-

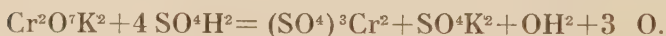
lène et au chlorure mercurique [DENIGÈS (6)] ont été négatives.

3° *L'acide lactique* : le réactif de BERG ne nous a rien donné de caractéristique.

4° DOSAGE DU CARBONE TOTAL

Nous avons employé la méthode par oxydation sulfochromique de HEHNER (13).

Principe :



Si on fait agir du mélange sulfochromique sur un corps oxydable, il se forme quantitativement du sulfate de sesquioxyde de chrome.

Le bichromate est dosé avant et après l'expérience par la méthode iodométrique :



On titre l'iode libéré par l'hyposulfite de sodium.

Il est bon, selon le conseil d'AMBERT, d'ajouter du sulfocyanure qui tamponne la réaction et améliore le virage.

Solutions nécessaire :

Solution normale de bichromate de potassium à 47,083 g. par litre.

Acide sulfurique pur.

Solution d'iodure de potassium à 20 g. pour 100 cm³.

Solution de sulfocyanure d'ammonium à 20 g. pour 100 cm³.

Solution d'hyposulfite de sodium N/10.

Technique :

Nous avons d'abord vérifié la méthode sur une solution pure de glucose.

1° *Oxydation sulfochromique.* — Dans un Kjeldahl de 100 cm³ on introduit :

5 cm³ de solution de glucose à 1 g. pour 100 cm³ ;

10 cm³ de solution normale de bichromate ;

5 cm³ d'acide sulfurique pur.

On fait bouillir après avoir adapté au Kjeldahl un réfrigérant ascendant incliné à 45°. Après 15 minutes d'ébullition, on refroidit dans un courant d'eau et on fait passer quantitativement le liquide de la réaction dans une fiole jaugée.

On complète à 100 cm³ avec de l'eau.

2° *Dosage du bichromate.* — On prélève :

10 cm³ de la liqueur

qu'on met dans une fiole conique de 100 cm³. On ajoute :

1 cm³ de solution d'iodure de potassium à 20 pour 100 ;

5 cm³ de solution de sulfocyanure à 20 pour 100.

L'iode se dégage et on titre par une solution d'hyposulfite de sodium N/10 en présence d'empois d'amidon.

On dose dans les mêmes conditions la solution de bichromate employée.

Calculs :

La dilution au 1/10 établit la correspondance entre les solutions de bichromate et d'hyposulfite.

Une molécule de glucose exige 12 atomes d'oxygène qui sont fournis par 4 molécules de bichromate. Puisque la solution normale de bichromate contient 1/6 de molécule, la solution correspondante de glucose contiendra 4 fois moins de molécules, soit par litre 1/24 de molécule, c'est-à-dire 7,50 g.

Donc 1 cm³ de solution normale de bichromate correspond à 7,50 mg. de glucose.

Résultats :

Nous avons ainsi trouvé 6,53 cm³ de solution normale de bichromate consommés, ce qui correspond à $6,53 \times 7,5 = 48,97$ mg. de glucose, donc à 0,98 g. de glucose pour 100 cm³ de notre solution de glucose faite à 1 pour 100 par pesée.

Deux opérations successives nous ont donné exactement le même résultat.

La principale difficulté est due à ce que l'ébullition des mélanges est très irrégulière. Il se produit parfois de violents soubresauts qui projettent le liquide jusqu'au bouchon du Kjeldahl. On les évite dans la mesure du possible en mettant dans le liquide des fragments de tubes de verre et en réglant soigneusement le gaz.

DOSAGE DE LA LIQUEUR 2 (solution sulfurique)

Nous avons opéré sur 5 cm³ de cette liqueur.

Deux séries d'expériences ont conduit au même résultat :

Il y a eu 5,31 cm³ de solution normale de bichromate consommés, ce qui fait $5,31 \times 7,5 = 39,82$ mg. de produits exprimés en glucose. Si nous rapportons à

100 cm³ de liqueur 2 (donc à 1 g. de glucose initial), nous trouvons 0,796 ou pratiquement 0,80 g. de produits exprimés en glucose.

DOSAGE DE LA LIQUEUR 5 (solution carbonique)

On opère encore sur 5 cm³ de liqueur.

Il y a alors 4,46 cm³ de solution normale de bichromate consommés. On trouve donc $4,46 \times 7,5 = 33,45$ mg. de produits exprimés en glucose dans la prise d'essai, donc 0,67 g. pour 1 g. de glucose initial.

Le résultat est plus faible que celui donné par la liqueur 2. Il est probable que notre liqueur 5 ne contient pas la totalité des substances organiques ; une certaine proportion de celles-ci a dû rester fixée au précipité de carbonate de magnésium.

Remarquons que même avec la liqueur 2, qui contient forcément tous nos produits organiques, nous avons un déficit.

Recherche des causes du déficit :

La forte proportion de sulfate de magnésium contenue dans la liqueur gênait peut-être la réaction.

Nous avons donc fait une expérience témoin. On prépare le mélange suivant : 1 g. de glucose, 30 cm³ d'eau, 6 g. de magnésie recalcinée ; on l'agite et on l'additionne de 42 cm³ d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume. Quand tout est dissous, on complète à 100 cm³ avec de l'eau. Puis on fait une oxydation sulfochromique sur 5 cm³ de la liqueur obtenue.

Deux expériences successives ont donné le même résultat : nous avons retrouvé 0,97 g. pour 1 g. de glucose introduit.

La présence du sulfate de magnésium n'est donc pas la cause du déficit constaté.

Celui-ci pourrait s'expliquer par la formation de

gaz carbonique au cours de l'action de la magnésie sur le glucose. Il se fixerait sur la magnésie et se dégagerait ensuite lors du passage en milieu acide.

Nous avons donc essayé de faire des dosages de gaz carbonique après action de la magnésie sur le glucose. Nous avons préparé, comme d'habitude, le mélange de 6 g. de magnésie et 1 g. de glucose dans 30 cm³ d'eau. Nous avons opéré dans l'appareil de DESGREZ pour le dosage du carbone. C'est un ballon à col rôdé auquel s'adapte un bouchon en verre traversé par l'extrémité d'un réfrigérant vertical et par deux tubes latéraux : l'un porte un robinet surmonté d'une ampoule à décantation, l'autre est réuni à des barboteurs. Les deux tubes latéraux étant fermés, on chauffe le ballon au bain-marie bouillant pendant 1/2 heure. On fait ensuite écouler par l'ampoule à décantation de l'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume pour dissoudre toute la magnésie (on en met un grand excès). On balaye alors l'appareil par un courant d'air desséché et privé de gaz carbonique. L'air sortant traverse des barboteurs contenant une quantité déterminée de soude titrée, puis un barboteur à eau de baryte qui devra rester limpide. Au bout de 2 heures environ, toute la magnésie n'étant pas encore dissoute, nous avons chauffé le ballon au bain-marie pendant 1/4 d'heure : nous avons ainsi obtenu une solution limpide. L'appareil a été alors balayé pendant deux heures par un courant d'air. On dose enfin la soude en excès par de l'acide sulfurique, en présence d'un grand excès de chlorure de baryum qui précipite les carbonates à l'état de carbonate de baryum.

Nous n'avons ainsi trouvé que 5 mg. de gaz carbonique pour 1 g. de glucose initial.

Nota : le bon fonctionnement de l'appareil avait été vérifié au préalable par notre camarade de la-

boratoire Mlle Boisson, qui avait également déterminé quelle devait être la durée du balayage final (une heure et demie au moins).

Conclusion : Il ne se forme donc pratiquement pas de gaz carbonique au cours de l'action de la magnésie sur le glucose. Le déficit de 20 pour 100 observé dans le dosage par oxydation sulfochromique de la liqueur 2 doit avoir une autre cause.

Deux hypothèses nous semblent possibles. Ou bien il y a formation, dans l'action de la magnésie sur le glucose, de substances volatiles qui s'éliminent lorsqu'on dissout le mélange dans l'acide sulfurique ; ou bien il se produit des corps qui résistent à l'action du mélange sulfochromique. [On sait qu'il existe de tels corps : le glycérophosphate α par exemple est très difficilement attaqué, Ch. PARIS (19)].

5° ACTION DES SOLUTIONS MERCURIELLES EN MILIEU FORTEMENT ALCALIN (FLEURY ET MARQUE)

L'alcalinité joue un rôle considérable dans les oxydations par les solutions d'iodomercurate ou de chloriodomercurate. Comme l'ont montré P. FLEURY et J. MARQUE (11), en suivant la méthode de BAUDOUIN et LEWIN, on attaque presque exclusivement les sucres réducteurs comme le glucose, tandis qu'en milieu bien plus fortement alcalin les polyols sont eux-mêmes attaqués et les sucres réducteurs subissent une dégradation plus avancée.

Nous avons suivi ici la technique employée pour le dosage de l'inositol. Le réactif mercuriel est un

chloroiodomercurate et on se place en milieu fortement alcalin. Dans ce cas une consommation de $0,690 \text{ cm}^3$ de solution d'iode N/10 correspond à 1 mg. de glucose.

CAS DE LA LIQUEUR 2 (SOLUTION SULFURIQUE).

On prélève

1 cm^3 de cette liqueur.

on y ajoute :

10 cm^3 de solution mercurielle (Voir p. 51).

15 cm^3 de solution de soude à 30 pour 100,

2 cm^3 de suspension de sulfate de baryum
et de l'eau pour faire 35 cm^3 .

On porte au bain-marie bouillant pendant 3/4 d'heure puis on dose le mercure réduit comme dans le cas de l'inositol.

Nous avons eu 5,73 cm^3 de solution d'iode N/10 consommés, ce qui correspond à 0,83 g. de produits exprimés en glucose pour 1 g. de glucose initial.

On voit donc qu'il doit exister (exprimées en glucose) environ 10 pour 100 de substances assez fortement réductrices comportant encore probablement une fonction aldéhydique (résultat des dosages par la méthode de BAUDOUIN) et 70 pour 100 de substances plus faiblement réductrices, vraisemblablement polyhydroxylées.

CAS DE LA LIQUEUR 1 (OU FILTRAT AQUEUX).

Nous avons appliqué la même technique à la liqueur 1.

En opérant sur 5 cm^3 de cette liqueur il y a eu 7,64 cm^3 de solution d'iode N/10 consommés, ce qui correspond à 0,11 g. de produits exprimés en glucose pour 1 g. de glucose initial.

Ce résultat est nettement plus fort que celui obtenu par la méthode de BERTRAND : il y a donc une

petite partie de ces substances faiblement réductrices dont nous venons de parler qui est soluble dans l'eau.

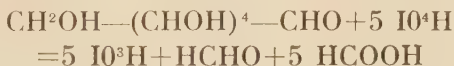
6° DOSAGE PAR L'ACIDE PERIODIQUE

On suit la technique indiquée plus haut à propos du mannitol.

Les substances que nous allons ainsi doser nous sont inconnues :

Nous les exprimerons en glucose afin de pouvoir comparer nos résultats avec les précédents.

Une molécule de glucose consomme 5 atomes d'oxygène :



Si V représente le volume de solution décimale d'acide periodique consommé dans la réaction, le poids correspondant de glucose oxydé est :

$$p = \frac{V \times 18}{2 \times 5 \times 1000}$$

Dans le tableau suivant nous exprimons les volumes en cm^3 et les quantités de produits en grammes de glucose.

Liqueur	Volume de liqueur	Volume de solution M/10 d'acide periodique	Durée de la réaction	Volume de solution N/10 d'acide periodique consommé	Quantité de produits (exprimée en glucose) pour 1 g. de glucose initial
Liq. 1	3	5	24 h.	2,99	0,09
				1,84	0,05
				2,79	0,08
Liq. 2	2	5	24 h.	6,23	0,56
				5,97	0,53
				6,686	0,60
			48 h.	7,566	0,68
			4 j.	8,19	0,70
			8 j.	8,506	0,76
Liq. 3	3	5	8 j.	8,996	0,80
Liq. 4	3	5	48 h.	3,157	0,47
				2,485	0,37
Liq. 5	3	5	48 h.	8,60	0,51
Liq. 6	3	5	48 h.	7,664	0,46
				7,274	0,44
Liq. 6	3	5	48 h.	1,24	0,07

Dans le tableau, chaque chiffre représente la moyenne des résultats obtenus dans plusieurs dosages d'un même échantillon de liqueur (ces résultats variant de moins de 0,02 cm³ pour l'acide periodique consommé). Les chiffres différents indiqués pour une même liqueur et un même temps de réaction

correspondent à des échantillons différents de cette liqueur.

Nous voyons que les résultats pour les liqueurs 2 et 1 sont tout à fait comparables à ceux trouvés précédemment. Les 70 pour 100 environ de produits faiblement réducteurs dont nous avons parlé doivent donc renfermer un certain nombre de fonctions alcool secondaire contiguës.

Remarquons que la liqueur 6 (solution potassique) ne contient qu'une faible partie des produits de destruction du glucose. La potasse ne les déplace donc pas de leurs combinaisons avec la magnésie.

Nous avons voulu savoir si ce faible résultat n'était pas dû à une démolition plus poussée causée par l'action propre de la potasse. Nous avons redissous le précipité resté sur le filtre au cours de la préparation de la liqueur 6 dans de l'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume. Après avoir complété à un volume déterminé avec de l'eau, nous avons dosé la liqueur obtenue par l'acide periodique. Nous avons trouvé, pour un temps de réaction de 48 heures, une quantité de produits, exprimée en glucose, de 0,43 g. (pour 1 g. de glucose initial).

Si on ajoute à ces 0,43 g. les 0,07 g. trouvés dans la liqueur 6, cela fait 0,50 g. Ce résultat n'est pas beaucoup plus faible que ceux obtenus avec la liqueur 2. La potasse n'a donc pas par elle-même une grande action sur les produits dérivés du glucose : ils sont restés fixés à la magnésie.

Nous voyons aussi que tous nos produits ne se trouvent pas dans la liqueur 3, obtenue à partir de la liqueur sulfurique, en précipitant la magnésie au moyen de la soude. Le précipité de magnésie en retient 20 à 30 pour 100.

Avec la liqueur 5 (solution carbonique) on obtient à peu près les mêmes résultats qu'avec la liqueur 3.

Ces résultats concordent avec ceux trouvés par oxydation sulfochromique. Cette solution renferme environ 20 pour 100 de produits de moins que la liqueur 2.

Par suite, dans les recherches suivantes nous nous servirons autant que possible de la solution sulfurique 2. Quand la forte proportion de sulfate de magnésium qu'elle contient sera gênante, nous aurons recours à la liqueur 3 ou à la solution carbonique 5.

Nous avons étudié les produits de réaction de l'acide periodique sur nos liqueurs 2, espérant pouvoir en tirer des indications sur la structure des substances contenues dans ces liqueurs. Nous avons ainsi :

1° Déterminé le nombre de groupements aldéhydiques formés dans les réactions ;

2° Recherché et dosé l'aldéhyde formique produite ;

3° Dosé l'acidité développée.

1° Nombre de groupements aldéhydiques formés

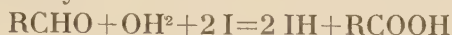
Nous avons suivi la méthode mercurimétrique de BOUGAULT et GROS qu'on peut appliquer [LANGE (16)] à des mélanges où l'on vient de faire des dosages à l'acide periodique, à condition seulement de prendre quelques précautions.

Principe :

Un certain nombre d'aldéhydes (l'aldéhyde formique en particulier) s'oxydent très régulièrement par le réactif de NESSLER. On dose à l'iode le mercure réduit.

Si on ne considère que le résultat final, on remarque que le sel de mercure ne sert que d'intermé-

diaire et tout se passe comme si l'iode oxydait directement l'aldéhyde :



Solutions nécessaires :

Solution mercurielle concentrée (voir page 51).

Suspension de sulfate de baryum précipité à 20 pour 100.

Lessive de soude à 30 g. pour 100 en volume (pure, type congrès).

Solution décimormale d'iode.

Solution décimormale d'hyposulfite de sodium.

Technique :

On conduit le dosage à l'acide periodique comme d'habitude. Mais il est important dans ce cas de n'ajouter aux mélanges réactionnels que la quantité strictement nécessaire de bicarbonate de soude (au moment de la neutralisation avant l'addition de la solution arsénieuse). Il est bon d'opérer en flacons bouchés, pour éviter l'évaporation des produits aldéhydiques formés.

Réduction :

On ajoute au mélange provenant du dosage arsenical :

10 cm³ de solution mercurielle concentrée ;

2 cm³ de suspension de sulfate de baryum précipité à 20 pour 100 ;

15 cm³ de solution de soude à 30 g. pour 100 cm³.

On laisse en contact à froid pendant 24 heures en flacons bien bouchés.

Elimination de l'iodate :

On décante sur filtre en verre poreux d'Iéna 1G4 monté sur filtre de Kitasato. On recouvre ce filtre d'une mince couche de sulfate de baryum précipité. On lave le précipité de mercure jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus d'iodate. On fait ensuite repasser la partie du précipité qui est allée sur le filtre dans la fiole contenant le reste du précipité avec un jet de pissette.

Dissolution du précipité mercuriel :

On ajoute 20 cm³ de solution décimale d'iode.

On agite. Quand tout le mercure est dissous, on titre l'excès d'iode par une solution d'hyposulfite de sodium en présence d'empois d'amidon.

Nota : Les lavages du précipité de mercure sont extrêmement longs, et l'opération qui consiste à faire repasser le précipité du filtre dans la fiole est très délicate. Notre camarade de laboratoire, Mlle R. BOISSON, a réussi à améliorer la technique du dosage en évitant le lavage fastidieux du précipité grâce à l'artifice suivant : quand le précipité de mercure réduit est formé, on décante la plus grande partie du liquide surnageant sur un filtre en verre poreux d'Iéna 1G4 recouvert d'une couche de sulfate de baryum comme précédemment, mais en évitant autant que possible de verser du précipité sur le filtre. Si quelques particules y sont allées, on les fait repasser dans la fiole à l'aide d'un jet de pissette. On ajoute alors dans la fiole 3 gouttes de phtaléine et on fait passer dans le milieu un courant de gaz carbonique jusqu'à décoloration de la phtaléine (quelques minutes). On ajoute alors 20 cm³ de solution N/10 d'iode comme précédemment et on agite. Quand le mercure est dissous on ajoute une pincée

de bicarbonate de soude et on titre l'excès d'iode par une solution N/10 d'anhydride arsénieux.

Cette façon d'opérer est très rapide. De plus, comme on ne lave pas le précipité de mercure, on n'a pas à le remettre en suspension, de sorte qu'il n'en passe à peu près pas sur le filtre poreux. Ceci présente un double avantage : d'une part on risque moins de perdre du mercure, d'autre part le mercure passé sur le filtre dans la première technique s'agglomérerait au sulfate de baryum quand on filtrait sous vide et, lorsqu'on le remettait dans la fiole, il se trouvait incorporé dans des grumeaux de sulfate de baryum, ce qui rendait très difficile sa dissolution dans l'iode.

Calcul des résultats :

On fait le calcul du nombre de groupements aldéhydiques en tenant compte du fait qu'une fonction aldéhydique consomme 2 atomes d'iode. Mais dans le cas présent on ne sait à quoi rapporter les résultats puisqu'on part d'un mélange de corps inconnus.

Supposons qu'une prise d'essai d'une de nos liqueurs ait consommé V cm³ de solution N/10 d'acide periodique et que les groupements aldéhydiques formés dans la réaction aient consommé V' cm³ de solution N/10 d'iode. Nous exprimerons ce résultat en nombre (n) de groupements aldéhydiques apparus pour 5 molécules d'acide periodique utilisées (donc pour 5 atomes d'oxygène employés, ce qui correspond à l'oxydation complète d'une molécule de glucose).

D'où :

$$n = \frac{V' \times 5 \times 2 \times 10000}{V \times 2 \times 10000} = \frac{5 V'}{V}$$

Liquueur étudiée	Volume de solution N/10 d'acide periodique consommé V cm ³	Dosage des groupements aldéhydiques	
		Volume d'iode N/10 consommé V' cm ³	Nombre de grou- pements pour 5 atomes O consommés n
1	4,575	2,71	3
2	8,95	5,69	3,2
	6,45	3,2	2,5
5	7,41	4,222	2,8

Nous avons chaque fois fait plusieurs dosages qui nous ont donné des résultats constants pour les liqueurs 1 et 5.

Avec la liqueur 2 nous avons rencontré de grandes difficultés. En effet, en milieu alcalin la magnésie précipite. Aussi les filtrations deviennent interminables si on applique la première méthode (1^{re} ligne des résultats consignés pour cette liqueur).

Nous avons donc eu recours à la modification indiquée par Mlle R. Boisson. Mais alors, dans le milieu où l'on opère, le virage n'est pas très net. D'une façon ou de l'autre on peut avoir un écart de 0,25 cm³ entre deux mesures extrêmes.

Cependant, nous avons vérifié qu'à cela près notre méthode était applicable à ces milieux renfermant une grande proportion de sulfate de magnésium. Nous avons fait cette vérification à propos du mannitol (voir plus loin).

Remarque :

Sachant que l'attaque de certains corps, tels que

l'acide tartrique, par l'acide periodique donne naissance à de l'acide glyoxylique réducteur, nous avons pensé à la formation possible de ce corps dans nos essais. L'observation ci-dessous permet d'écarter cette hypothèse.

M. P. FLEURY et Mlle G. BON-BERNATETS (8) ont montré que l'acide glyoxylique est complètement oxydé par l'acide periodique en 2 heures à l'étuve à 37°. Nous avons donc fait sur notre liqueur 5 des déterminations de groupements aldéhydiques dans ces conditions. Nous avons trouvé 2,9 groupements aldéhydiques pour 5 atomes d'oxygène consommés : ce qui est identique au résultat trouvé précédemment à la température du laboratoire. Or s'il s'était en premier lieu formé de l'acide glyoxylique, sa destruction à 37° aurait fait baisser le nombre de groupements aldéhydiques.

2° Dosage de l'aldéhyde formique

Principe :

On condense l'aldéhyde formique avec la 5-5-diméthylldihydrorésorcine (dimédon ou méthone). On pèse le méthylènediméthone obtenu. C'est une combinaison cristallisée à point de fusion net (188-189°) et qui possède un poids moléculaire élevé (292) ce qui permet de déceler de petites quantités d'aldéhyde formique (VORLANDER). [J. LANGE (16)].

Solution nécessaire :

Solution de dimédon à 0,40 g. pour 100 cm³.

Technique :

On modifie un peu la technique habituellement

suivie pour les dosages par l'acide periodique, car il ne faut pas introduire de bicarbonate de soude en dehors de celui contenu dans la liqueur arsenicale, son action empêchante ayant été reconnue.

On fait réagir la solution d'acide periodique sur la liqueur à doser dans un flacon bouché, pendant le temps voulu. On met ensuite à la glacière pendant 1/2 heure ; puis on titre l'acidité de l'un des mélanges qui servira de témoin par de la soude décinormale en présence de phtaléine du phénol. Dans les autres mélanges on ajoute rapidement la quantité de soude ainsi déterminée (la chaleur dégagée par la neutralisation n'élève pas beaucoup la température des flacons qui sortent de la glacière, de sorte qu'on n'a pas à craindre une volatilisation de l'aldéhyde formique). On fait ensuite le dosage à l'anhydride arsénieux comme d'habitude. Après quoi on ajoute de la solution de dimédon en quantité calculée pour qu'il y en ait environ 20 fois plus que la dose maximum d'aldéhyde formique théoriquement possible.

On laisse la précipitation se faire pendant 6 heures. Le précipité cristallin est recueilli dans un creuset de Gooch garni de deux rondelles de papier filtre, et taré après avoir été desséché à l'étuve à 110°. Le précipité est lavé jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'iodate dans les eaux de lavage (ne pas trop laver, car il est légèrement soluble). On le sèche ensuite pendant 4 heures à l'étuve à 105° et on le pèse.

On s'assure que le précipité obtenu est bien pur en vérifiant son point de fusion.

Calcul des résultats :

Si P est le poids du précipité, $p = \frac{30 P}{292}$ sera le poids d'aldéhyde formique.

Nous exprimerons nos résultats comme précédem-

ment en les rapportant à 5 atomes d'oxygène consommés.

Résultats :

Nous avons fait ces dosages sur nos liqueurs 2 et 5. Pour vérifier que la méthode était applicable en présence de sulfate de magnésium nous avons opéré parallèlement sur la liqueur L préparée de la façon suivante : on mélange 6g. de magnésie recalcinée, 1 g. de glucose, 30 cm³ d'eau et on ajoute immédiatement 50 cm³ environ d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume. Après dissolution on complète à 100 cm³ avec de l'eau.

Liquueur étudiée	Volume en cm ³ de solution N/10 d'acide periodique consommé par une certaine prise d'essai	Dosage de l'aldéhyde formique	
		Poids en g. du précipité de méthylène-diméthone	Nombre de molécules d'aldéhyde formique pour 5 atomes O consommés
L	5,57	0,013	0,8
2	6,45	0,0259	1,45
5	7,66	0,030	1,34

Chaque chiffre est la moyenne de deux dosages différant de moins de 1 mg.

Nous voyons que pour la liqueur L nous trouvons 0,8 au lieu de 1. Ce léger déficit ne peut pas être imputé à la présence de sulfate de magnésium car on en trouve un du même ordre en opérant sur des solutions pures de glucose. La méthode est donc bien applicable à nos solutions.

3° Dosage de l'acidité développée

Principe :

On dose d'une part l'acidité de la solution d'acide periodique employée, et d'autre part l'acidité totale du mélange après réaction. Connaissant la quantité d'acide iodique formé et la quantité d'acide periodique en excès, on en déduit l'acidité due aux groupements COOH formés :

Indicateur coloré :

Il faut prendre le thymol-phtaléine [MALAPRADE (17)] dont le virage dans ce cas est plus net que celui de la phénol-phtaléine.

Calcul des résultats :

Supposons que nous ayons employé X cm³ de solution décimormale de soude pour le témoin contenant la solution d'acide periodique et Y cm³ de cette solution de soude pour l'un de nos mélanges réactionnels. On aura :

$$X = y(IO^4H) + z(SO^4H^2).$$

$$Y = (y - 2n)(IO^4H) + n(IO^3H) + x(RCOOH) + z(SO^4H^2).$$

$$x = n - X + Y.$$

Les lettres X, Y, x, y, z représentent des cm³ de solutions décimormales des acides considérés ; 2n est le nombre de cm³ de solution décimormale d'acide periodique consommés, n étant le nombre de cm³ de solution décimoléculaire. Une molécule d'acide periodique donne en se réduisant une molécule d'acide iodique, mais 2n cm³ de solution décimormale d'acide periodique correspondent à n cm³ de solution décimormale d'acide iodique au point de vue acidimé-

trique. En effet l'acide périodique se comporte comme bivalent et l'acide iodique comme monovalent.

On rapportera le résultat trouvé à l'oxygène consommé dans la réaction avec l'acide periodique.

LIQUEUR 2 (SOLUTION SULFURIQUE) :

Il faut d'abord neutraliser cette liqueur. On détermine sur un témoin, en présence de phtaléine du thymol, le nombre de cm^3 de soude à ajouter, aussi exactement que possible quoique le virage soit difficile à saisir.

A la liqueur neutralisée on ajoute l'acide periodique et on laisse réagir un temps convenable. On titre ensuite l'acidité totale du mélange en présence de phtaléine du thymol. Mais au fur et à mesure de l'addition de soude il se produit un précipité, qui doit être de la magnésie. Il retarde beaucoup le virage et le rend progressif. Nous avons dû renoncer à faire ce dosage sur la liqueur 2.

LIQUEUR 3 :

Nous avons obtenu les résultats suivants, qui sont la moyenne de plusieurs dosages variant entre eux de moins de $0,05 \text{ cm}^3$:

Première série d'expériences :

$X=11,147 \text{ cm}^3$ $Y=10,15 \text{ cm}^3$ $n=1,5785 \text{ cm}^3$.

D'où $x=0,58 \text{ cm}^3$ de solution N/10 acide.

Deuxième série d'expériences :

$X=11,24 \text{ cm}^3$ $Y=10,13 \text{ cm}^3$ $n=1,585 \text{ cm}^3$.

D'où $x=0,475 \text{ cm}^3$ de solution N/10 acide.

En rapportant à 5 molécules d'acide periodique consommées (ou 5 atomes d'oxygène) on trouve 1,83 et 1,5 groupements COOH .

En résumé, nous voyons que l'action de l'acide pe-

riodique sur les produits de destruction du glucose donne naissance, pour 5 atomes d'oxygène consommés, à environ 3 groupements aldéhydiques dont la moitié seulement correspondent à de l'aldéhyde formique, et à 2 groupements acides. Rappelons que le glucose fournit dans les mêmes conditions une molécule d'aldéhyde formique et 5 molécules d'acide formique.

A la suite de cette étude nous montrant qu'après l'action de la magnésie sur le glucose il devait exister un certain nombre de fonctions alcooliques contiguës dans les produits de démolition du glucose, nous avons cherché à *déterminer le nombre de fonctions alcool libres.*

Nous avons pensé à utiliser la *méthode d'acétylation pyridinée* [DELABY et BREUGNOT (5)]. Nous avons dû y renoncer car elle ne nous a pas paru suffisamment générale pour pouvoir être appliquée en toute sécurité au mélange de corps, en somme assez complexe, que nous étudions (on ne peut pas, par exemple, l'utiliser pour des corps comme l'inositol, le tartrate neutre ou le tartrate acide de potassium).

7° RECHERCHES PARTICULIERES

A. — Recherche et dosage de l'acide lactique

L'acide lactique se formant facilement à partir du glucose, nous l'avons recherché dans nos liqueurs 1 (filtrat aqueux) et 2 (solution sulfurique).

1° RECHERCHE

Nous avons employé *le réactif de Berg* (eau distillée 100 cm³ ; acide chlorhydrique VII gouttes ; per-

chlorure de fer officinal II gouttes). Ce réactif n'est pas spécifique de l'acide lactique, mais de tous les acides-alcools avec lesquels il donne une teinte jaune d'or caractéristique.

LIQUEUR 1 (FILTRAT AQUEUX)

Nous avons obtenu la teinte jaune d'or avec une assez grande intensité. Une appréciation colorimétrique nous a donné le chiffre de 0,20 g. d'acide lactique pour 1 g. de glucose initial.

LIQUEUR 2 (SOLUTION SULFURIQUE)

Cette solution étant elle-même assez fortement colorée en jaune, l'addition de réactif de Berg accentue nettement cette coloration sans qu'on puisse conclure.

2° DOSAGE PAR OXYDATION PERMANGANIQUE

[DEVÈZE (7)]

Principe :

On oxyde l'acide lactique en milieu phosphorique et en présence de sulfate de manganèse par une solution diluée de permanganate de potassium. Il se forme de l'acétaldéhyde qu'on entraîne par distillation.

DEVÈZE la dosait ensuite à l'aide de bisulfite de soude. Nous avons préféré l'emploi du réactif de Nessler.

Solutions nécessaires :

Solution de sulfate de cuivre à 20 pour 100.

Réactif à l'acide phosphorique et au sulfate de manganèse :

100 g. de SO_4Mn , 4OH^2 sont dissous dans 500 cm^3 d'eau chaude ; on ajoute 25 cm^3 d'acide phosphorique sirupeux (à 85 p. 100) ; on laisse refroidir et on complète à 1 litre.

Solution de permanganate de potassium N/400.

Solution mercurielle concentrée (voir page 51).

Solution de soude à 30 g. pour 100 cm³.

Solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume.

Solution décinormale d'iode.

Solution décinormale d'hyposulfite de sodium.

Technique :

Prenons comme exemple la liqueur 1 :

a) *Défécation chaux-cuivre* (VAN SLYKE) pour enlever les sucres.

On prélève :

20 cm³ de liqueur 1

qu'on met dans une fiole jaugée de 100 cm³ (quand on se trouve en présence d'une solution acide on la neutralise par la chaux). La liqueur étant déjà légèrement alcaline, on ajoute seulement :

1 g. de chaux vive,

puis 4 cm³ de la solution de sulfate de cuivre.

On complète à 100 cm³.

On agite pendant 1/2 heure ; et on filtre.

b) *Oxydation :*

20 cm³ du filtrat précédent

sont mis dans un Kjeldahl de 300 cm³.

On ajoute :

5 cm³ du réactif à l'acide phosphorique et au sulfate de manganèse, plus une pincée de talc.

On dispose le ballon à 6 cm. au-dessus de la flamme et on porte à l'ébullition.

D'autre part, on verse dans une fiole conique :

8 cm³ de solution mercurielle concentrée,
24 cm³ de solution de soude à 30 pour 100.

On fait plonger l'extrémité du réfrigérant dans cette solution. On relie alors le ballon au réfrigérant et on fait couler dans la liqueur en ébullition la solution oxydante de permanganate de potassium. Il doit toujours y avoir un excès de permanganate dans le liquide. Pour cela on fait tomber les gouttes à raison de 2 par seconde puis, quand la décoloration du permanganate se ralentit, à raison de 1 goutte par seconde. L'oxydation dure 1/4 d'heure. Trois minutes avant la fin de l'opération on abaisse la fiole conique de manière que l'extrémité du réfrigérant ne plonge plus dans le Nessler. On lave le réfrigérant avec 10 à 15 cm³ d'eau.

Pour être sûr qu'on a bien oxydé tout l'acide lactique, il est bon de reprendre ensuite l'opération pendant quelques minutes en présence d'une nouvelle quantité de réactif de Nessler qui ne doit alors subir aucune altération.

c) *Titration.* — Le réactif de Nessler est en partie réduit. Pour que la réaction arrive à son terme on abandonne le mélange en flacon bouché pendant plusieurs heures. On ajoute alors :

30 cm³ d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume.

On refroidit puis on ajoute :

20 cm³ de solution décimale d'iode.

Après dissolution du mercure réduit, on titre l'excès d'iode par une solution N/10 d'hyposulfite de sodium en présence d'empois d'amidon.

Calcul des résultats :

Soient n cm³ le volume de solution décimale d'hyposulfite de sodium versé et N celui correspon-

dant à un témoin où la liqueur à doser a été remplacée par de l'eau. La quantité d'acide lactique, évaluée en centimètres cubes de solution décimor-

N — n.
male, sera $\frac{\quad}{2}$

Remarques :

Nous avons d'abord étudié ce dosage en l'appliquant à des solutions pures d'acide lactique. Dans ce cas il est nécessaire d'hydrolyser d'abord l'acide lactyl-lactique que peut contenir la solution. On prélève 5 cm³ de solution N/20 d'acide lactique ; on ajoute 10 cm³ de solution N/10 de soude et 50 cm³ d'eau. On fait bouillir 1/4 d'heure. L'acide lactyl-lactique étant ainsi hydrolysé, on neutralise à peu près le mélange avec de l'acide sulfurique. On continue ensuite comme précédemment (mais sans déféquer). On dose d'autre part la solution d'acide lactique en la faisant bouillir avec une solution N/10 de soude et en titrant ensuite l'excès de soude par une solution N/10 d'acide sulfurique.

Nous avons vérifié la nécessité de l'addition de sulfate de manganèse comme catalyseur.

Tous nos dosages par oxydation permanganique donnant des résultats plus faibles que les dosages acidimétriques, nous avons essayé d'entraîner l'aldéhyde par un courant de vapeur d'eau. Mais le mélange de l'aldéhyde formée et du réactif de Nessler se trouve alors très dilué et la réduction est incomplète.

Dans nos premières expériences, nous avons employé un réactif de Nessler moins chargé en soude que celui que nous avons indiqué. Nous avons constaté que nos déficits venaient en grande partie de là. La proportion de 24 cm³ de solution de soude à 30 g. dans 100 cm³ pour 8 cm³ de solution mercurielle concentrée nous a paru être celle qui convenait le mieux.

De toutes façons, même on opérant avec le plus grand soin, nous n'avons pas réussi à obtenir les résultats théoriques. Nous avons toujours constaté un déficit pouvant aller de 5 à 10 pour 100. Nous majorerons donc de 10 pour 100 les résultats trouvés.

LIQUEUR 1 (FILTRAT AQUEUX)

$$\text{Nous avons trouvé } \frac{N - n}{2} = \frac{20 - 18,88}{2} = 0,56 \text{ cm}^3$$

de solution N/10. Ce qui, rapporté à 1 g. de glucose initial (donc à 50 cm³ de liqueur), correspond à 0,07 g. d'acide lactique (après majoration de 10 pour 100).

LIQUEUR 2 (SOLUTION SULFURIQUE)

On opère comme pour la liqueur 1 ; mais comme la liqueur 2 est très acide, il faut d'abord ajouter de la chaux jusqu'à teinte rouge de la phthaléine, avant d'introduire 1 g. de chaux en excès.

Avec cette liqueur le dosage n'a pas une fin nette. Après avoir poursuivi l'oxydation pendant 1/4 d'heure, si on recommence l'opération en présence d'un nouveau volume de réactif de Nessler, on constate qu'il continue à se produire de faibles quantités d'une substance réductrice pendant plus de 3/4 d'heure. Cette substance donne d'ailleurs avec le réactif de Nessler une réduction atypique. Nous avons admis que ce n'était pas de l'aldéhyde éthylique.

Nous avons vérifié qu'il ne distillait aucun produit réducteur en l'absence de tout réactif oxydant.

Avec cette liqueur nous avons eu :

$$\frac{N - n}{2} = \frac{20 - 18,6}{2} = 0,7 \text{ cm}^3 \text{ N/10}$$

En rapportant à 1 g. de glucose initial (100 cm³ de liqueur) on trouve, après majoration de 10 pour 100, 0,17 g. d'acide lactique.

B. — Recherche de l'acide oxalique

Nous avons essayé de caractériser l'acide oxalique par la précipitation d'oxalate de calcium en milieu acétique. La présence du sulfate de magnésium ne permettant pas cette opération, nous n'avons fait nos essais que sur *les liqueurs 4 (solution azotique) et 5 (solution carbonique)*.

Dans la liqueur 4 nous avons d'abord éliminé la magnésie en la précipitant par la soude. Dans la liqueur filtrée nous avons ajouté de l'acide acétique (jusqu'à léger excès perceptible à l'odorat) puis une solution de chlorure de calcium. Il ne s'est formé aucun précipité. Nous avons alors versé dans une partie du mélange un peu d'une solution d'oxalate de sodium : il s'est formé immédiatement un précipité, ce qui prouve que rien dans le milieu n'empêchait la précipitation d'oxalate de calcium. On peut donc conclure à l'absence d'oxalates dans notre liqueur 4.

De même nous avons ajouté de l'acide acétique et une solution de chlorure de calcium à notre *liqueur 5* et il ne s'est rien produit, alors que l'addition ultérieure d'oxalate de sodium a donné immédiatement un précipité.

Il ne s'est donc pas formé d'acide oxalique au cours de l'action de la magnésie sur le glucose.

Remarque :

Comme dernier essai nous avons cherché à précipiter les produits de démolition du glucose par les métaux lourds comme le baryum. Nous les aurions ainsi en quelque sorte isolés et nous aurions réussi à priver les filtrats aqueux (*liqueur 1*) de tout produit. Mais nous avons dû y renoncer car on n'obtient que de faibles précipités n'entraînant qu'une petite portion des produits recherchés.

Conclusions

Nos expériences ont établi qu'après action de la magnésie *il ne restait pratiquement pas de glucose*. Le glucose doit donc être scindé en plusieurs corps et il doit se produire un certain nombre de remaniements moléculaires.

Nous avons ensuite montré que sous l'influence de la magnésie, il apparaissait des groupements acides qui correspondent à 14,5 cm³ de solution normale acide pour 1 g. de glucose initial, ou à 2,6 groupements COOH pour 1 molécule de glucose.

Parmi ces acides, ceux qui sont *volatils* équivalent à environ 0,78 cm³ de solution normale acide pour 1 g. de glucose initial, soit 0,14 groupements COOH pour 1 molécule de glucose.

Un seul acide a pu être identifié : c'est l'*acide lactique* CH³-CHOH-COOH. Il s'en forme 0,17 g. pour 1 g. de glucose initial, ou environ 1 molécule pour 3 molécules de glucose. *Il ne se produit ni gaz carbonique ni acide oxalique*.

Comme la transformation du glucose a lieu, semble-t-il, sans intervention d'oxygène et sans perte de substance et qu'il y a apparition de groupements carboxyles, il faut admettre un démembrement de la molécule s'effectuant par une série d'*oxydo-réductions*. L'acide lactique nous donne une idée très nette de ce phénomène (poids moléculaire faible, présence d'un COOH compensé par un groupement CH³).

Quant aux autres substances qui apparaissent dans l'action de la magnésie sur le glucose, nous ne sommes pas parvenu à les identifier.

Nous avons alors étudié l'action d'un certain nombre de réactifs oxydants (mélange sulfo-chromique, liqueur mercurielle fortement alcaline, acide perio-

dique) sur nos liqueurs 2 (solution sulfurique) et 5 (solution carbonique).

Afin de préciser les différences entre le glucose et ses produits de démolition, nous avons estimé intéressant d'exprimer d'une nouvelle manière les résultats obtenus.

Soit, par exemple, l'oxydation sulfochromique. Supposons que notre prise d'essai correspondant à un poids p de glucose initial ait consommé x cm³ de solution normale de bichromate : cela correspond à $x/2.000$ atomes d'oxygène. Par suite, pour une molécule de glucose initial le nombre d'atomes d'oxygène consommés est :

$$\frac{x \times 180}{2000 \times p}$$

En raisonnant de manière analogue, nous avons exprimé aussi les résultats de l'action de nos autres réactifs oxydants en nombre d'atomes d'oxygène consommés pour 1 molécule de glucose initial. D'où le tableau suivant :

Oxydation	Nombre d'atomes d'oxygène consommés	
	par molécule de glucose	par les produits d'attaque du glucose par la magnésie correspondant à une molécule de glucose initial
Oxydation sulfo-chromique	12	9,5
Oxydation par le chloroiodomercurate fortement alcalin	6,2	5
Oxydation par l'acide periodique	5	2,68 à 4

Nous voyons que le glucose consomme toujours plus d'atomes d'oxygène que ses produits de transformation : ceux-ci doivent donc, dans l'ensemble, présenter moins de groupements justiciables de nos réactifs d'oxydation.

Pour l'oxydation par l'acide periodique, nous avons indiqué 2,68 à 4 atomes d'oxygène. Le premier chiffre correspond à 24 heures de réaction et le deuxième à 8 jours. Pour le glucose, au contraire, l'oxydation est totale en quelques heures.

Ayant étudié les produits formés dans les réactions de l'acide periodique avec nos substances inconnues, nous avons vu qu'ils différaient de ceux obtenus avec le glucose :

Il se forme pour 5 atomes d'oxygène consommés		
	Avec le glucose	Avec ses produits de destruction
Groupements aldéhydiques.....	1	3
Aldéhyde formique...	1	1,5
Groupements COOH.	5	1,7

Ces résultats confirment nos conclusions précédentes admettant une *transformation très complexe de la molécule de glucose*. Dans l'action de l'acide périodique sur nos produits de démolition du glucose, nous voyons qu'il y a formation de 1,5 molécule d'aldéhyde formique au lieu de 1 molécule par molécule de glucose initial. Il semble légitime d'admettre que l'apparition d'aldéhyde formique est liée à la présence dans le milieu de fonctions alcool primaire voi-

sinant avec des groupements alcool secondaire $\text{CH}^2\text{OH-CHOH-R}$ ou cétoniques $\text{CH}^2\text{OH-CO-R}$. Sans pouvoir dire si les groupements dosés proviennent d'un seul ou de plusieurs corps, nous voyons que, dans l'ensemble, le nombre de fonctions CH^2OH a dû augmenter.

En outre, l'apparition au total de 3 groupements aldéhydiques, alors que nous n'en retrouvons que 1,5 sous forme de méthanal, indique la formation, sous l'influence de l'acide periodique, d'aldéhydes autres que le méthanal. Ces aldéhydes doivent être du type $\text{R-CH}^2\text{-CHO}$, autrement dit le groupement CHO doit être relié à un chaînon CH^2 puisque nous devons exclure la présence comme support d'un CHO de l'acide glyoxylique CHO-COOH . Nous postulons ainsi l'existence de chaînons $-\text{CH}^2-$, dans les produits résultant de l'action de la magnésie sur le glucose ; ce que confirme la présence d'acide lactique.

Enfin, la diminution du nombre de groupements acides (1,7 au lieu de 5) indique la diminution des groupements R-CHOH-CHOH-R et impose l'idée du *morcellement de la chaîne* que nous avaient déjà révélé l'apparition de groupements COOH en nombre supérieur à 2 dans l'action de la magnésie, la caractérisation de l'acide lactique, et la présence d'acides volatils.

CHAPITRE II

CAS DU MANNITOL

Nous avons vu précédemment que la magnésie éliminait environ 30 pour 100 du mannitol quand on opérait en milieu aqueux et 50 pour 100 quand on opérait en milieu alcoolique. Nous avons cherché à savoir si le mannitol disparu était détruit comme l'est le glucose.

Ayant traité 1 g. de mannitol dissous dans 30 cm³ d'eau par 6 g. de magnésie recalcinée, au bain-marie bouillant pendant 1/2 heure (technique B₂), nous avons dissous le magma obtenu dans 50 cm³ d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume puis complété à 100 cm³ avec de l'eau distillée. Nous avons ainsi obtenu une solution correspondant à la liqueur 2 pour le glucose.

Nous avons alors fait réagir l'acide periodique et dosé ensuite les groupements aldéhydiques et l'aldéhyde formique apparus dans la réaction.

Les résultats ayant été exactement les mêmes que si le mannitol n'avait pas subi l'action de la magnésie, nous avons pensé que la proportion de polyol apparemment disparue n'était pas détruite, mais fixée par la magnésie. Nous avons alors cherché à extraire du mannitol des résidus magnésiens supposés contenir 30 ou 50 pour 100 du mannitol introduit.

Voyons maintenant le détail des expériences.

ACTION DE L'ACIDE PERIODIQUE

Nous avons fait agir l'acide periodique parallèlement sur la solution sulfurique précédemment décrite que nous appellerons *liqueur 1*, sur une solution aqueuse de mannitol (*liqueur 2*) et sur une solution sulfurique (*liqueur 3*) ainsi obtenue : à 1 g. de mannitol dissous dans 30 cm³ d'eau on ajoute 6 g. de magnésie recalcinée et immédiatement 50 cm³ d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume. Après dissolution on complète à 100 cm³ avec de l'eau distillée. Cette solution diffère de la liqueur 1 par le fait que la magnésie n'a pas eu le temps d'agir sur le mannitol.

On prélève :

1 cm³ de chacune des trois solutions

et on y ajoute :

5 cm³ d'une solution d'acide periodique M/10.

On dose ensuite comme d'habitude l'acide periodique en excès. On obtient ainsi des mélanges dans lesquels on peut doser les groupements aldéhydiques et le méthanal formés dans la réaction.

Pour déterminer le nombre de groupements aldéhydiques, on ajoute à certains de ces mélanges (après dosage de l'acide periodique en excès) :

10 cm³ de solution mercurielle concentrée (voir page 51).

et 15 cm³ de solution de soude à 30 pour 100.

Pour doser l'aldéhyde formique, on ajoute à quelques-uns d'entre eux :

25 cm³ de solution de dimédon à 0,40 g. pour 100.

Le détail des techniques suivies est exactement celui qui a été indiqué au sujet du glucose.

Liqueurs étudiées	cm ³ de solut. N/10 d'acide periodique consommés	Résultat exprimé en g. de mannitol pour 100 cm ³ de liqueur	Dosage groupements aldéhydiques		Dosage aldéhydique formique	
			cm ³ iode N/10 consommés	nombre de R-CHO pour 1 mol mannitol	Poids en g. de précip. de méthylène-diméthone	Nombre de HCHO pour 1 mol. mannitol
1 cm ³ de liq. (1) (1 p. 100 de mannitol initial)	5,48	0,997	2,22	2,02	0,0295	1,84
1 cm ³ de liq. (2) (solution aqueuse de mannitol à 1 p. 100)	5,45	0,992	2,28	2,09	0,028	1,76
1 cm ³ de liq. (3) (1 p. 100 mannitol)	5,46	0,994	1,92	1,76	0,028	1,75

Les chiffres de ce tableau sont les moyennes des résultats obtenus dans plusieurs expériences. Le nombre de cm³ d'acide periodique consommés ne variant pas d'un dosage à l'autre de plus de 0,02 et le poids du précipité de méthylène-diméthone de plus de 0,5 mg. Mais pour le nombre de cm³ de solution d'iode N/10 dans le dosage des fonctions al-

déhydriques, l'écart peut atteindre 0,25 entre deux mesures extrêmes quand on opère sur des solutions contenant du sulfate de magnésium, ainsi que nous l'avons déjà dit à propos du glucose.

Nous trouvons donc le même poids de mannitol dans les 3 liqueurs : 1 pour 100; et le même nombre de fonctions aldéhydriques formées dans la réaction avec l'acide periodique, c'est-à-dire deux groupements aldéhydriques par molécule de mannitol. Ces deux groupements se trouvant dans les trois cas sous forme d'aldéhyde formique.

Ayant ainsi reconnu que le sulfate de magnésium ne gênait pas les réactions d'une façon appréciable, nous avons pu conclure que la magnésie ne détruit pas le mannitol.

ESSAIS D'EXTRACTION DU MANNITOL DES RESIDUS MAGNÉSIENS

Pour confirmer nos conclusions précédentes, nous avons voulu vérifier qu'il était possible d'extraire du mannitol de nos résidus magnésiens.

1° RÉSIDUS PROVENANT DE LA TECHNIQUE B₂

On traite comme d'habitude 1 g. de mannitol dissous dans 30 cm³ d'eau par 6 g. de magnésie recalcinée, au bain-marie bouillant pendant 1/2 heure. On ajoute un certain volume d'eau et on agite.

Nous avons ensuite filtré puis lavé le magma par 200 cm³ environ d'eau. En dosant le mannitol dans le filtrat, nous avons trouvé le résultat habituel.

On met alors le filtre contenant le résidu magnésien à l'étuve à 37°. Au bout de 24 heures le préci-

pité est facilement détaché du filtre et on le dissout dans 50 cm³ d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume. On neutralise la solution obtenue par de la soude puis on évapore au bain-marie. On termine la dessiccation à l'étuve à 37°.

On obtient ainsi un résidu d'apparence cristalline qui doit contenir du sulfate de magnésium en grande quantité et un peu de mannitol.

Celui-ci étant facilement soluble à froid dans l'alcool à 50°, on traite le résidu obtenu par 30 cm³ d'alcool à 50° et on agite vigoureusement à de nombreuses reprises. Au bout de 24 heures on filtre et on lave le précipité avec de l'alcool à 50°. Le filtrat est évaporé au bain-marie puis à l'étuve à 37°. On obtient cette fois le mannitol avec peu de sulfate de magnésium. On épuise le produit pendant 1 heure à chaud (bain-marie, réfrigérant à reflux), par la quantité minimum d'alcool à 80° susceptible de dissoudre le mannitol cherché (Tables annuelles des constantes et données numériques, vol. VI, 2^e partie, 1923-24, p. 939). Tout ne se dissout pas, on décante, on abandonne à la cristallisation.

Nous avons ainsi obtenu un produit blanc, cristallisé, fondant au bloc Maquenne en même temps qu'un échantillon de mannitol.

Il subsistait donc bien du mannitol dans le résidu magnésien.

2° RÉSIDUS PROVENANT DE LA TECHNIQUE B₁

On traite 1 g. de mannitol dissous dans 30 cm³ d'alcool à 50° par 6 g. de magnésie recalcinée, au bain-marie bouillant pendant 1/2 heure. On filtre, on lave le résidu magnésien par un grand volume d'alcool à 50°, et on le met à l'étuve à 37°. On opère ensuite exactement comme dans le cas précédent.

Nous avons obtenu un produit blanc, cristallisé, fondant au bloc Maquenne en même temps qu'un échantillon de mannitol.

Dans l'un et l'autre cas nous n'avons jamais extrait tout le mannitol susceptible d'exister dans nos résidus magnésiens, mais environ la moitié seulement. Il n'y a pas lieu, semble-t-il, de s'étonner de ce médiocre rendement car l'opération ne peut pas être conduite sans de lourdes pertes si l'on désire isoler un produit pur.

En résumé :

En ne considérant qu'au point de vue qualitatif les expériences précédentes, leur résultat confirme celui des dosages à l'acide periodique et nous pouvons conclure que le *mannitol n'est pas détruit par la magnésie*.

On peut admettre qu'il se produit des *combinaisons de mannitol et de magnésie plus ou moins basiques*, en partie insolubles dans l'eau et en plus grande partie insolubles dans l'alcool à 50°.

QUATRIEME PARTIE

Essais de séparation du glucose et de l'inositol ⁽¹⁾

Dans cette dernière partie nous nous sommes proposé d'appliquer nos recherches précédentes à la séparation du glucose et de l'inositol, ou plutôt à l'élimination du glucose de solutions contenant de l'inositol sans enlever de ce dernier.

Nous avons vu que la technique B₂ permet de faire disparaître 98 pour 100 de glucose alors qu'elle n'élimine pratiquement pas d'inositol. C'est donc elle que nous allons appliquer à un mélange de ces deux corps.

Soit un mélange d'inositol et de glucose du poids total de 1 g. On le dissout dans 30 cm³ d'eau, on ajoute 6 g. de magnésie recalcinée et on porte au bain-marie bouillant pendant 1/2 heure. Après refroidissement on ajoute 20 cm³ d'eau, on agite, on laisse en contact 24 heures, puis on filtre.

Si l'on se propose d'extraire tout l'inositol existant dans le mélange initial, il faut évidemment laver à fond le résidu magnésien.

(1) Les résultats relatifs à cette IV^e partie ont été publiés en collaboration avec M. P. Fleury (9).

Nous nous sommes d'accord contentés de recueillir une portion aliquote des 50 cm³ du liquide employé, dans le but de faire quelques dosages pour justifier notre méthode.

Nous savons que le glucose n'est pas totalement éliminé, ou tout au moins qu'on retrouve dans les filtrats une petite portion de corps qui en dérivent et qui réagissent faiblement avec la liqueur de Fehling et un peu plus énergiquement avec l'acide periodique ou les liqueurs mercurielles en milieu fortement alcalin. Quand on cherchera à doser l'inositol dans les filtrats précédents, par l'un ou l'autre de ces derniers réactifs, on aura donc forcément une erreur par excès pouvant devenir assez importante si le mélange initial contenait une forte proportion de glucose et peu d'inositol.

Nous avons donc pensé à faire au préalable sur nos filtrats des dosages par la liqueur cuproalcaline sans action sur l'inositol.

Nous trouverons ainsi des chiffres correspondant uniquement aux produits résiduels dérivés du glucose.

D'autre part, nous avons appliqué la technique B₂ à du glucose seul et nous avons fait, dans le filtrat obtenu, des dosages simultanés par la liqueur cuproalcaline et par l'acide periodique. Nous avons ainsi établi, avec le plus de précision possible, *le rapport entre le résultat trouvé avec la méthode de la liqueur cuproalcaline (résultat exprimé en glucose) et le nombre de cm³ d'acide periodique N/10 consommés.*

Dans nos filtrats provenant des mélanges glucose-inositol nous avons ensuite fait des dosages par l'acide periodique. Du nombre de cm³ d'acide periodique N/10 consommés, nous avons retranché le nombre de cm³ correspondant aux produits résiduels dé-

rivés du glucose, et calculé en multipliant le résultat trouvé au moyen de la liqueur cuproalcaline (exprimé en glucose) par le rapport précédemment déterminé.

1° DOSAGES COMPARATIFS PAR LA LIQUEUR CUPRO-ALCALINE ET PAR L'ACIDE PERIODIQUE DE PRODUITS RESIDUELS DERIVANT DU GLUCOSE ET DITS « GLUCOSE RESIDUEL »

Soit 1 g. de glucose auquel on applique la technique B₂ (30 cm³ d'eau, 6 g. de magnésie, bain-marie bouillant 1/2 heure). On ajoute 20 cm³ d'eau, on agite, après 24 heures de contact on filtre.

On obtient ainsi une liqueur que nous appellerons L.

a) *Dosages par la liqueur cuproalcaline :*

La liqueur L est extrêmement peu réductrice. Si nous appliquons la méthode classique de BERTRAND nous nous trouverons en dehors de la limite des tables. Nous avons donc suivi la technique indiquée par Ch.-O. GUILLAUMIN (12) :

On met en contact :

Solution sucrée	20 cm ³
Solution de Bertrand A	10 cm ³
Solution de Bertrand B	10 cm ³

On porte au bain-marie bouillant pendant 7 minutes.

Après filtration et lavages on dissout l'oxydure de cuivre dans :

Solution de Bertrand C	10 cm ³
------------------------------	--------------------

On ajoute ensuite à la solution obtenue du permanganate de potassium N/30 (1,054 g. par litre) jusqu'à virage au rose.

En appliquant cette méthode à notre liqueur L nous n'avons obtenu que des résultats très inconstants. Nous avons alors opéré avec 20 cm³ de liqueur de BERTRAND A et 20 cm³ de liqueur de BERTRAND B, en faisant bouillir à feu nu pendant 3 minutes : ce qui nous a donné de meilleurs résultats.

Soient 5 cm³ de liqueur L additionnés de 15 cm³ d'eau. On suit la technique que nous venons d'indiquer.

Le volume de solution N/30 de permanganate nécessaire a été :

2,45 cm³

2,5

2,4

2,6

Soit en moyenne 2,5 cm³, ce qui correspond à 2,28 mg. de glucose résiduel.

On a donc, pour la totalité de la liqueur L, une réduction correspondant à 22,8 mg. de glucose résiduel.

b) *Dosages par l'acide periodique :*

On prélève 5 cm³ de liqueur L. On complète à 25 cm³ avec de l'eau, ce qui donne la liqueur L'.

On emploie alors la technique suivante qui est celle que nous appliquerons aux liqueurs contenant de l'inositol :

On met en contact :

3 cm³ de liqueur L' ;

2 cm³ d'acide sulfurique à 20 p. 100 en volume ;

5 cm³ d'acide periodique M/10 ;

42 cm³ d'eau distillée.

On laisse en contact pendant 48 heures. On déter-

mine ensuite comme d'habitude le volume d'acide periodique N/10 consommé.

Résultats :

0,39 cm³

0,40

0,395

0,395

D'où la moyenne 0,395 cm³ pour 3 cm³ de liqueur L' ; et par suite 0,132 cm³ pour 1 cm³ de L'.

Conclusion :

Dans L nous avons trouvé 22,8 mg. de glucose résiduel dosé par la méthode cuprimétrique. Donc, la présence de 1 mg. de glucose résiduel correspond à

0,132

la consommation de $\frac{0,132}{22,8} = 0,00579$ cm³ d'acide periodique N/10 par 1 cm³ de la dilution L'.

2° MELANGES GLUCOSE-INOSITOL

Nous avons traité un certain nombre de mélanges glucose-inositol en proportions variables, en suivant la technique B₂, comme nous l'avons indiqué précédemment.

Désignons encore par L les filtrats obtenus.

a) *On fait des dosages par la liqueur cupro-alcaline* sur 5 cm³ de prélèvement (1/10 de L) en suivant les prescriptions indiquées pour le glucose seul.

Soit p le poids en mg. de glucose résiduel trouvé dans la totalité de la liqueur L.

b) *On fait des dosages par l'acide periodique* en opérant aussi comme pour le glucose seul.

On prélève 5 cm³ de L et on étend d'eau à 25 cm³.
On a ainsi la liqueur L'.

On met en contact :

- x cm³ (1 à 5) de la dilution L' ;
- 2 cm³ d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume ;
- 5 cm³ d'acide periodique en solution M/10 ;
- 42 cm³ d'eau.

On laisse en contact 48 heures et on détermine l'acide periodique consommé comme d'habitude. Du chiffre trouvé on retranche celui qui correspond au glucose résiduel dosé par la méthode cuprimétrique : il est égal à $p \times x \times 0,00579$.

On obtient ainsi le volume de solution N/10 d'acide periodique consommé par l'inositol seul. On en déduit le poids d'inositol contenu dans la liqueur.

Remarque : Connaissant le poids de glucose mis en œuvre, on pourrait calculer *a priori* le poids de glucose résiduel, puisque nous avons vu qu'on en retrouve 2,28 pour 100 de glucose initial.

Mais, comme la présence d'inositol modifie un peu les conditions expérimentales, nous avons préféré opérer comme nous l'avons indiqué plus haut, pour toutes nos premières expériences.

Nous avons chaque fois constaté que la quantité de glucose résiduel, ainsi déterminée par dosage, était pratiquement équivalente à celle qu'on pouvait calculer.

Aussi, lorsque nous avons traité des mélanges où la proportion de glucose devenait de plus en plus faible, ce qui rendait les dosages par la liqueur cupro-alcaline de plus en plus délicats, nous nous sommes contentés de calculer le glucose résiduel.

Mélange initial		glucose résiduel (en g.)	nombre de cm ³ de dilution au 1/5 mise avec 5 cm ³ de sol. M/10 I0'H	Volume de sol. N/10 I0'H consommé (en cm ³)	Correction (en cm ³)	Volume de sol. N/10 I0'H consommé par l'inositol	Inositol. retrouvé (en g.)
Glucose (en g.)	Inositol (en g.)						
0,90	0,10	0,0297	5	2,05	0,85	1,2	0,09
0,90	0,10	0,0205	5	2,06	0,59	1,47	0,105
0,75	0,25	0,0167	3	2,4	0,288	2,112	0,26
0,75	0,25	0,0128	3	2,37	0,222	2,148	0,26
0,50	0,50	0,0095	2	2,91	0,110	2,80	0,52
0,50	0,50	0,0128	2	2,88	0,148	2,732	0,51
0,25	0,75	0,003	1	2,12	0,017	2,103	0,78
0,25	0,75	0,0057	1	2,19	0,033	2,157	0,80
0,10	0,90	0,00228	1	2,60	0,013	2,587	0,96
0,10	0,90	0,00228	1	2,558	0,013	2,545	0,95

Nota : Ces chiffres sont les moyennes des résultats obtenus dans plusieurs dosages d'une même liqueur, le nombre de cm³ d'acide periodique ne variant pas de plus de 0,01 d'une fois à l'autre. Le nombre de cm³ de permanganate de potassium N/30 dans le dosage du glucose résiduel pouvait varier de 0,25 (ce qui n'est pas surprenant étant donné qu'on a affaire à un milieu assez complexe).

Nous voyons donc que notre méthode s'applique d'une façon très satisfaisante au cas étudié : on retrouve tout l'inositol mis en œuvre, quelles que soient les proportions des deux corps dans le mélange initial.

Nos résultats comportent même tous une erreur par excès pour l'inositol. C'est que l'acide periodique ne réagit pas sur ce corps d'une façon parfaitement régulière. J. LANGE avait déjà remarqué que la réaction principale s'accompagne de réactions secondaires de faible importance. Mais alors que cet auteur trouvait des erreurs par défaut, les nôtres ont été le plus souvent par excès dans les conditions légèrement différentes où nous avons opéré. Ces erreurs varient avec la température, la durée de réaction, l'acidité du milieu, sa dilution, la quantité d'acide periodique en excès. Elles peuvent atteindre 6 à 8 pour 100.

3° EXTRACTION DE L'INOSITOL

Nous sommes partis d'un mélange contenant 0,50 g. d'inositol et 0,50 g. de glucose. Nous l'avons traité comme il vient d'être dit, suivant la technique B₂.

Nous avons prélevé une petite portion de la liqueur obtenue pour faire un dosage par l'acide periodique. Toutes corrections faites, nous avons vérifié qu'il subsistait exactement 0,50 g. d'inositol dans notre mélange.

D'autre part, nous avons évaporé à sec, au bain-marie, 15 cm³ de la liqueur filtrée. Le produit obtenu a été épuisé par la quantité minimum d'alcool à 80° nécessaire pour dissoudre tout l'inositol à l'ébullition.

La solubilité de l'inositol dans l'alcool à 80° (P. FLEURY, renseignements inédits) est, en l'exprimant par le nombre de grammes contenus dans 100 g. du solvant :

A l'ébullition	0,780
A froid	0,110

Notre prélèvement devant renfermer environ 0,15 g. d'inositol, il nous fallait employer au moins $100 \times 0,15$

$$\frac{0,780}{22,2 \text{ cm}^3} = 19,2 \text{ g. d'alcool à } 80^\circ, \text{ c'est-à-dire}$$

Nous avons ajouté 22,5 cm³ d'alcool à notre résidu, et nous avons porté le mélange au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Quand tout a été dissous, nous avons abandonné le mélange à la cristallisation.

Au bout de quelques jours nous avons décanté l'alcool surnageant (20 cm³). Les cristaux d'inositol, après dessiccation, ont été pesés : nous en avons trouvé 0,14 g. Les 20 cm³ d'alcool prélevés, qui correspondent à 17,28 g. d'alcool à 80°, en ont éliminé $17,28 \times 0,110 = 0,019$ g. Nous avons donc environ 0,16 g. d'inositol.

Nous avons pris le point de fusion de l'inositol extrait et constaté qu'il différait de moins de 1° de celui d'un échantillon d'inositol pur.

Conclusion

Pour extraire l'inositol d'un mélange de ce corps avec le glucose, il suffit d'appliquer la technique de défécation magnésienne B₂ (1 g. du mélange dissous dans 30 cm³ de liqueur aqueuse, 6 g. de magnésie recalcinée, bain-marie bouillant 1/2 heure).

On lave ensuite à fond le magma magnésien par l'eau distillée.

On évapore à sec le filtrat obtenu. Un épuisement convenable du résidu par l'alcool à 80° bouillant fournit rapidement, après refroidissement, des cristaux d'inositol pur.

REMARQUE :

Quand on désire simplement doser l'inositol en pré-

sence de glucose il n'est pas nécessaire d'appliquer la technique B₂. Il suffit de faire simultanément des dosages par la liqueur cupro-alcaline et par l'acide periodique. Les premiers déterminent le glucose seul. On calcule alors facilement le volume d'acide periodique N/10 qui lui correspond (car on se trouve en présence de glucose vrai). On le retranche du volume total de solution N/10 d'acide periodique consommé par la somme glucose+inositol. On a alors le volume consommé par l'inositol, d'où l'on déduit le poids de ce corps.

CONCLUSIONS

Ce travail est consacré à l'étude systématique de la technique de « défécation magnésienne » employée en chimie végétale.

Dans la première partie, nous avons déterminé les conditions les plus favorables à une élimination, aussi complète que possible, du glucose.

La magnésie agissant à chaud sur une solution de glucose élimine une proportion importante de ce glucide, mais pour en faire disparaître la presque totalité (95 à 98 p. 100), il est nécessaire de réunir un certain nombre de conditions :

1° *La magnésie doit être récemment recalcinée* car l'hydrate ou l'hydrocarbonate de magnésium n'ont pratiquement pas d'action sur le glucose.

2° *Il en faut un gros excès* (environ 6 g. pour 1 g. de glucose).

3° Les milieux les plus favorables sont *l'eau ou les mélanges d'eau et d'alcool dont le titre ne dépasse pas 50°*.

4° *Lorsqu'on utilise des alcools de titre supérieur à 50°* il est nécessaire de *dessécher les mélanges magnésie-solution de glucose* dans le vide sulfurique avant de faire l'épuisement.

5° *Le volume du liquide ne doit pas être trop grand* ; 30 cm³ environ pour 1 g. de glucose et 6 g. de magnésie.

6° *Un séjour de 1/2 heure au bain-marie est suffisant.*

Nous avons ensuite examiné le cas d'un polyol : le mannitol.

De toutes façons, la magnésie a beaucoup moins d'action sur lui que sur le glucose. En outre, les conditions expérimentales ont ici bien moins d'influence. Seuls : la calcination de la magnésie, le titre alcoolique du liquide d'épuisement et son volume jouent un rôle appréciable, comme dans le cas du glucose.

Lorsqu'on opère dans les conditions que nous avons indiquées, on *retrouve de 40 à 75 pour 100 du mannitol initial*.

Dans la deuxième partie, nous avons appliqué les techniques établies au cours des recherches qui précèdent à des corps tels que : sucres réducteurs comme le lévulose ; bioses (saccharose, lactose) ; polyols (inositol, sorbitol) ; hétérosides tels que les méthyl-d-glucosides α et β .

Le lévulose est en grande partie éliminé : il n'en reste que de 2 à 20 pour 100.

Les bioses se comportent de façons diverses : *on retrouve de 60 à 80 pour 100 de saccharose* et seulement *10 à 30 pour 100 de lactose* (ce dernier étant plus attaqué sans doute en raison de sa fonction aldéhydique).

Les polyols résistent le plus souvent assez bien. Nous venons de dire que *la proportion de substance retrouvée est de 40 à 75 pour 100 dans le cas du mannitol. Avec l'inositol elle atteint 70 à 100 pour 100. Par contre, on ne retrouve que 10 à 30 pour 100 de sorbitol.*

Enfin *les hétérosides subsistent en presque totalité.*

La troisième partie est consacrée à l'étude du mécanisme de l'action de la magnésie.

Pour le glucose on ne retrouve pratiquement plus de ce glucide, même dans les résidus magnésiens. Il n'y a donc pas eu simple fixation du glucose, comme

cela se produit avec la baryte en milieu alcoolique, ou avec la chaux, mais *destruction*. L'étude de ce phénomène nous a montré que cette destruction était profonde et produisait un démembrement avancé et très complexe de la molécule glucidique, comme dans l'action des alcalis, par suite d'oxydo-réductions internes.

Au contraire, dans le cas du mannitol, nous avons montré d'une façon indubitable qu'il y avait *simple fixation* de ce corps par la magnésie, sans destruction.

Par analogie on peut considérer comme vraisemblable que la réaction de la magnésie sur le glucose commence aussi par ce stade de simple fixation, suivi du remaniement de la molécule.

Dans la quatrième partie, nous avons étudié, à titre d'exemple, une application des faits établis ci-dessus. Nous avons abordé le problème, non encore résolu, de la séparation par voie chimique de l'inositol et du glucose. Nous avons montré qu'il est possible, grâce à un traitement par la magnésie, d'éliminer le glucose d'une solution de glucose et d'inositol, sans enlever de ce dernier qu'on peut ensuite facilement isoler à l'état cristallisé.

Vu :

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE
H. HÉRISSEY.

Vu :

LE DOYEN,
P. GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
S. CHARLÉTY.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. ALBERDA VAN EKENSTEIN (W.). — Sur le second méthylglucoside. *Rev. Trav. Chim. des Pays-Bas*, 1894, **13**, 184.
2. BAUDOUIN (A.) et LEWIN (J.). — Une nouvelle méthode de dosage de petites quantités de sucre. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1927, **9**, 280.
3. BRIDEL (M.), CHARAUX (C.) et RABATÉ (J.). — Sur l'améliaroside, nouveau glucoside de l'amélanchier vulgare Moench. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1928, **10**, 111-112.
4. BRIDEL (M.) et RABATÉ (J.). — Sur la présence du Piscéoside dans l'écorce de Saule. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1930, **12**, 332 à 341.
5. DELABY (R.) et BREUGNOT (Y.). — Sur la détermination rapide de l'indice d'acétyle des corps gras. *Bull. Sc. Pharm.*, 1932, **39**, 354.
6. DENIGES. — Précis de Chimie Analytique. 6^e édit., 2 vol., Paris, Maloine, 1931, tome I, p. 234.
7. DEVÈZE (R.). — Recherches sur l'organo-acidurie du chien, du lapin et du rat. *Thèse Doct. Univ. (Pharmacie)*, Bordeaux, 1934-35.
8. FLEURY (P.) et BON-BERNATETS (G.). — Action de l'acide periodique sur l'acide tartrique. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1936, **23**, 85.
9. FLEURY (P.) et JOLY (M.). — La séparation de l'inositol d'avec le glucose et son dosage. *Société de Pharmacie de Paris*; procès-verbal de la séance du 3 juin 1936.
10. FLEURY (P.) et LANGE (J.). — Etude de l'action de l'acide periodique sur les composés polyhydroxylés. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1933, **27**, 116, 313 et 409.
11. FLEURY (P.) et MARQUE (J.). — Etude de l'action de l'iodomercurate de potassium en milieu alcalin.

- lin sur les polyols et les corps voisins, applications analytiques. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1929, **10**, 241-292.
12. GUILLAUMIN (Ch.-O.). — Sur le dosage de petites quantités de sucres réducteurs dans les liquides de l'organisme. Première partie : technique de dosage de précision. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1920, **22**, 327.
13. HEHNER. — Oxydation sulfochromique. Voir AMBERT (P.) : Entraînement des sucres et des polyols par le sulfate de cuivre et la baryte. Contribution à l'étude du carbone indosé urinaire. *Thèse Doct. Univ. (Pharmacie), Paris*, 1929.
14. JACKSON (Ernest-L.) and HUDSON (C. S.). — The oxidation of alpha méthyl-d-mannopyranoside. *J. of the American Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2, 378.
15. HÉRISSEY (H.), FLEURY (P.) et JOLY (M.). — Action comparée de l'acide periodique sur quelques hexoses et sur des hétérosides artificiels qui en dérivent. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1934, **8**, **20**, 140.
16. LANGE (J.). — Action de l'acide periodique sur les polyalcools (réaction de Malaprade), généralisation. Extension aux corps voisins. *Thèse Doct. Univ. (Pharmacie), Paris*, 1933.
17. MALAPRADE (L.). — Action des polyalcools sur l'acide periodique. Applications analytiques. *Bull. Soc. Chim. de France*, 1926, **39**, 325 ; 1928, **43**, 683, et 1934, **1**, 833.
18. MARQUE (J.). — Contribution à l'étude de l'oxydométrie du mercure. Action du chloriodomérate de potassium alcalin sur les polyols et les corps voisins. Applications analytiques. *Thèse Doct. Univ. (Pharmacie), Paris*, 1929.
19. PARIS (Ch.). — Action comparée de l'acide periodique sur les acides glycérophosphoriques α et β . Nouvelle méthode de dosage des α glycérophosphates. Application. *Thèse Doct. Univ. (Pharmacie), Paris*, 1935. Editions Véga.
20. RABATÉ (J.). — Contribution à l'étude biochimique des Salicacées. *Thèse Sciences, Paris*, 1934.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
------------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

ACTION DE LA MAGNESIE SUR LE GLUCOSE ET SUR LE MANNITOL

CHAPITRE PREMIER. — ACTION SUR LE GLUCOSE	13
Essais préliminaires	13
Technique A	14
Technique B	15
Influence du gaz carbonique	17
Influence du tanin	19
Influence de la proportion de magnésie	20
Influence du degré de l'alcool	21
Influence de la proportion du liquide d'épuisement.	22
Influence de la dessiccation préalable	23
Influence du chauffage au bain-marie	25
Influence de l'hydratation de la magnésie	27
CONCLUSIONS. — Techniques adoptées.	29
1° Opération en milieu aqueux avec épuisement al- coolique (Technique A ₁)	31
2° Opération en milieu alcoolique (Technique B ₁).	33
3° Opération en milieu exclusivement aqueux (Technique B ₂).	34
CHAPITRE II. — ACTION SUR LE MANNITOL	35
Dosage du mannitol	35
Influence du gaz carbonique	38
Influence des proportions de magnésie et de mannitol.	39
Influence du titre alcoolique	39
Influence de la proportion de liquide d'épuisement.	41

Influence de la dessiccation préalable	42
Influence du temps de chauffage au bain-marie	43
Influence de l'hydratation préalable de la magnésie.	43
CONCLUSIONS	44

DEUXIÈME PARTIE

ACTION DE LA MAGNÉSIE SUR D'AUTRES GLUCIDES

Application à un sucre cétonique : le lévulose	48
Application à des bioses : 1° au saccharose	48
2° au lactose	49
Application à des polyols : 1° à l'inositol	50
2° au sorbitol	54
Application à des hétérosides : au méthyl-d-glucoside- α	57
au méthyl-d-glucoside- β	57
CONCLUSIONS	58

TROISIÈME PARTIE

RECHERCHES SUR LES PRODUITS RESULTANT DE L'ACTION DE LA MAGNÉSIE CALCINÉE SUR LE GLUCOSE ET LE MANNITOL

CHAPITRE PREMIER. — CAS DU GLUCOSE	59
1° Préparation des solutions (1, 2, 3, 4, 5, 6)	62
2° Recherche du glucose	65
Action de la liqueur cupro-alkaline	65
Action de la liqueur mercurielle faiblement alcaline (Baudouin)	66
Dosages polarimétriques.	68
Action de la phénylhydrazine	69
CONCLUSIONS	70
3° Détermination des groupements acides formés ..	70
CONCLUSIONS	73
Dosage des acides volatils	73

4° Dosage du carbone total	74
5° Action des solutions mercurielles en milieu fortement alcalin (Fleury et Marque)	79
6° Dosage par l'acide periodique	81
Nombre de groupements aldéhydiques formés	84
Dosage de l'aldéhyde formique	89
Dosage de l'acidité développée	92
7° Recherches particulières.	94
Recherche et dosage de l'acide lactique.....	94
Recherche de l'acide oxalique	100
CONCLUSIONS	101
CHAPITRE II. — CAS DU MANNITOL	105
Action de l'acide periodique	106
Essais d'extraction du mannitol des résidus magnésiens.	108

QUATRIÈME PARTIE

ESSAIS DE SEPARATION DU GLUCOSE ET DE L'INOSITOL

1° Dosages comparatifs par la liqueur cupro-alcaline et par l'acide periodique de produits résiduels dérivant du glucose et dits « glucose résiduel ».....	113
2° Mélanges glucose-inositol	115
3° Extraction de l'inositol	118
CONCLUSION.	119
REMARQUE	119
CONCLUSIONS	121
BIBLIOGRAPHIE	125

